Schriftenreihe

Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt

Heft
6

Roland Koch, Ralph Schöpke, Volker Preuß, Sylke Mangold,
Angelika Striemann

Projektthema

Erarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von natürlichen Böden für die Behandlung schwach belasteter Abwässer

Cottbus 2002

Herausgeber:
Lehrstuhl Wassertechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch

ISBN 3-934294-06-5

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch
Lehrstuhl Wassertechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
Postfach 10 13 44
03013 Cottbus
Tel. 0049-355-69-4302
Fax: 0049-355-69-3025
e-mail: wassertechnik@tu-cottbus.de

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des
Lehrstuhls Wassertechnik der Brandenburgischen Technischen
Universität Cottbus, Postfach 10 13 44, 03013 Cottbus

Cottbus März 2002

ISBN 3-934294-06-5

Projektthema

Erarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von natürlichen Böden für die Behandlung schwach belasteter Abwässer

Bearbeiter:

Herr Prof. Dr.- Ing. habil. R. Koch

Herr Dr. rer.-nat. R. Schöpke

Herr Dipl.-Ing. V. Preuß

Frau Dipl.-Ing. S. Mangold

Frau Dipl.-Ing.(FH) A. Striemann

20.3.2002

Inhalt

1 Einleitung 4

2 Theoretische Grundlagen 5

2.1 Beschreibung der chemischen Eigenschaften eines Straßenoberflächenwassers 5
2.1.1 Herkunft und Definition 5
2.1.2 Inhaltsstoffe des Straßenoberflächenwassers 7
2.1.3 Methyltertiärbutylether (MtBE) als problematischer Kraftstoffzusatz 9
2.1.4 Summarische Beschreibung von Stoffen in Straßenoberflächenwässern 9
2.1.4.1 Konzept des Stoffkontinuums 9
2.1.4.2 Ordnungskriterien für komplexe organische Stoffgemische 10
2.1.4.3 Beschreibung von Stoffverteilungen 11

2.2 Elemente zur Beschreibung des Verhaltens von (Schad-) Stoffen bei der Bodenpassage ... 12
2.2.1 Sorptionsprozesse 12
2.2.1.1 Sorptionsprozesse bei der Infiltration von Abwässern 12
2.2.1.2 Der Verteilungskoeffizient 13
2.2.1.3 Die Langmuir-Isotherme 13
2.2.1.4 Die Freundlich-Isotherme 14
2.2.1.5 Adsorption am organischen Kohlenstoff des Bodens 15
2.2.1.6 Der Ionenaustausch in der bodenkundlichen Praxis 16
2.2.1.7 Schichtenmodelle und Oberflächenkomplexe 16
2.2.1.8 Adsorptionsmodellierung 17
2.2.2 Biochemische Abbauvorgänge 18
2.2.2.1 Rolle biochemischer Prozesse 18
2.2.2.2 Das Testfilterkonzept zur Ermittlung der biologisch abbaubaren Stoffe in Wässern 19
2.2.3 Versickerung 21
2.2.3.1 Natürliche und technische Infiltrationsvorgänge 21
2.2.3.2 Grundlagen für die Bestimmung der hydraulischen Leistungsfähigkeit von Sickeranlagen 25

3 Entwicklung der experimentellen Methodik 30

3.1 Untersuchungsparameter für die chemische Analytik 30
3.1.1 Konventionelle Parameterliste 30
3.1.2 Ergänzendes Untersuchungsprogramm zur Bewertung von Behandlungseffekten organischer Stoffe 31
3.1.2.1 Konzept 31
3.1.2.2 Messung und Interpretation von UV/VIS-Spektren 32
3.1.2.3 Grundlagen der Konzentrationsbestimmung von Farbstoffen in wässrigen Lösungen durch Extinktionsmessungen 33
3.1.2.4 Bestimmung des Absorptionsmaximums 34
3.1.2.5 Auswertung von Spektrenmessungen aus Verdünnungsreihen 35
3.1.2.6 Einsatz von Tabellenkalkulationsdateien 36
3.1.2.7 Auswertungsalgorithmus zur Konzentrationsbestimmung aus sich überlagernden Banden 37
3.1.3 Bestimmung von Stoffverteilungen für unpolare Stoffe 39
3.1.3.1 Verfahrensgrundlagen 39
3.1.3.2 Arbeitsvorschriften 40
3.1.3.3 Erfahrungen zum Verhalten von Einzelsubstanzen 42
3.1.3.4 Entwicklungsmöglichkeiten 43

3.2 Einsatz von Farbstoffen als Testsubstanzen 44
3.2.1 Auswahl der Farbstoffe 44
3.2.2 Methodische Besonderheiten der Farbstoffdetektion 46
3.2.2.1 Detektion aus wässrigen Lösungen 46
3.2.2.2 Detektion adsorbierter Farbstoffe aus Feststoffproben 48

3.3 Methoden zur Bestimmung von Sorptionsparametern 49
3.3.1 Experimentelle Bestimmung der Rhodamin B-Sorptionsisotherme an Lockergesteinsproben 49
3.3.2 Algorithmus zur Übertragung von Isothermendaten auf eine Beschreibung durch Oberflächenkomplexe 52

3.3.3 Anpassungsalgorithmus zur Ermittlung der Konstanten für mehrere Langmuir-Funktionen aus experimentellen oder berechneten Gleichgewichtsdaten (Stützstellen) ... 54
3.3.4 Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen ... 56
3.3.4.1 Zusammenstellung von Sorptionskonstanten organischer Stoffe aus der Literatur ... 56
3.3.4.2 Experimentelle Ergebnisse ... 57
3.3.5 Kalibrierung der Sorptionseigenschaften von Feststoffen mittels der Testsubstanzen ... 58
3.3.5.1 Kehrgutfeststoffe ... 58
3.3.5.2 Gelöste Stoffe in den Kehrgutsuspensionen ... 62
3.3.6 Parameter für die Kationensorption ... 66
3.3.6.1 Experimentelle Möglichkeiten ... 66
3.3.6.2 Übertragung von experimentell gewonnenen Isothermendaten auf geochemische Modelle ... 67
3.3.6.3 Konstanten aus dem Basisdatensatz Wateq4f (PHREEQC) ... 68
3.3.6.4 Übertragung von Gleichgewichtskonstanten aus der Literatur ... 69

3.4 Modellsuspensionen als Straßenoberflächenwasser ... 70
3.4.1 Batchversuche mit Kehrgut ... 70
3.4.2 Festlegung der Randbedingungen zur Herstellung repräsentativer Modellsuspensionen für Straßenoberflächenwässer ... 73
3.4.3 Kolloideigenschaften von Kehrgutsuspensionen und Tausalzeinfluß ... 75
3.4.4 Markierung von Modellsuspensionen mit Farbstoffen ... 77

3.5 Biochemische Abbaubarkeit ... 78
3.5.1 Methodische Ergebnisse von Testfilterversuchen ... 78
3.5.2 Untersuchungsanleitung ... 80

3.6 Filterversuche zur experimentellen Untersuchung der Bodenpassage ... 80
3.6.1 Versuchsaufbau ... 80
3.6.2 Empfohlenes Rahmenversuchsprogramm ... 82
3.6.3 Bestimmung des Kolmationsverhaltens ... 83
3.6.4 Auswertung der Ablaufbeschaffenheit ... 84
3.6.5 Auswertung des Beladungsprofiles (Eindringtiefe) ... 86

4 Modellierung ... 91

4.1 Modellansatz ... 91
4.1.1 Modellauswahl ... 91
4.1.2 Reaktionsmodell ... 92
4.1.3 Transportmodell ... 93
4.1.4 Erläuterung des Berechnungensalgorithmus ... 93

4.2 Anwendungsbeispiele ... 98
4.2.1 Durchbruchskurven der Säulenversuche ... 98
4.2.2 Interpretation von Testergebnissen ... 100
4.2.3 Entwicklung eines Modellszenarios für den sorptiven Stofftransport von organischen Stoffen ... 100

5 Einsatz der Methoden zur Bewertung von Böden ... 102

5.1 Handlungsalgorithmus ... 102
5.1.1 Fallunterscheidung ... 102
5.1.2 Überwachung und Monitoring ... 102
5.1.3 Voruntersuchungen ... 103
5.1.4 Kleintechnische Versuche und Betrieb von Pilotanlagen ... 103

5.2 Forschungsbedarf ... 103

6 Zusammenfassung 104

7 Literaturverzeichnis 105

8 Abbildungen 110

9 Tabellen 113

1 Einleitung

Die Nutzung der Abbauleistung von Böden bei der Infiltration von schwach belasteten Abwässern stellt eine kostengünstige Variante der Abwasserreinigung dar, die zunehmend Antragsgegenstand in wasserrechtlichen Verfahren ist. Die Einschätzung der Eignung dieser Variante ist Behörden aufgrund unzureichender Aussagen zum Langzeitverhalten und zu Abbaueffekten der Böden, sowie daraus resultierenden möglichen Umweltgefährdungen, derzeit nur schwer möglich.

Im Auftrag der Thüringer Landesanstalt für Umwelt (TLU) führte die Brandenburgische Technische Universität (BTUC) Untersuchungen zur *Erarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von natürlichen Böden für die Behandlung schwach belasteter Abwässer* mit dem Schwerpunkt der Versickerung von Straßenoberflächenwässern durch.

Die 1998 erarbeitete Literaturstudie zum Thema: *Darstellung und Bewertung des Wissensstandes zum Schadstoffabbau und -transport in natürlichen Böden* wurde später in der Publikationsreihe des Lehrstuhles (HAHN et al. 2000) veröffentlicht.

Die weitere Bearbeitung erfolgte in drei Stufen:

1. Stufe zum 31.12.1999 mit folgender Zielstellung:

- Vertiefung der im Vorfeld durch den Lehrstuhl Wassertechnik der BTU Cottbus erarbeiteten Literaturstudie
- Modellbildung des Versickerungsbereiches und der ablaufenden Prozesse
- Ableitung charakteristischer Parameter des Abwassers und des Bodens, die das Versickerungsverhalten beschreiben
- Durchführung von Laborversuchen zur Unterstützung der Modellentwicklung

2. Stufe zum 31.08.2000:

Erarbeitung einer (Standard)Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von Böden zur Abwasserbehandlung, speziell von Straßenoberflächenwässern. In Anbetracht der Komplexität der zu untersuchenden Vorgänge wurde von der Standardisierung der Methoden Abstand genommen.

3. Stufe zum 15.06.2001:

Validierung der Methode - Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften und Abbaueffekte von natürlichen Böden für die Behandlung schwachbelasteter Abwässer - zur Vorbereitung der Einführung in die Praxis. Zu dieser Stufe wurde ein Arbeitsbericht 2000 erarbeitet. Zu diesem Abschlussbericht liegt ein Arbeitsbericht 2001 (unveröffentlicht) mit den detaillierten Ergebnissen bis zum Abschluss vor.

Der vorliegende Abschlussbericht enthält die theoretischen Grundlagen und die Arbeitsvorschriften der entwickelten Methodik, ohne jedoch auf die in den Arbeitsberichten detailliert beschriebenen Einzelheiten bei der Erarbeitung einzugehen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Beschreibung der chemischen Eigenschaften eines Straßenoberflächenwassers

2.1.1 Herkunft und Definition

Das Mengenproblem von Niederschlagswässern kann nur durch Wahrscheinlichkeitsrechnung und statistische Methoden beschrieben werden. Dabei ist praktisch keine sichere Aussage für den Einzelfall möglich. Noch schwieriger ist die Vorhersage der Beschaffenheit von Niederschlagswässern, da weitere Zufallsgrössen zu berücksichtigen sind. Dementsprechend breite Konzentrationswerte liegen in der Literatur (siehe HAHN et al. 2000, NADLER & MEIßNER 2001) vor. Die Spezifik von Straßenoberflächenwässern im Vergleich zu Oberflächengewässern und schwach belasteten Abwässern verdeutlicht Tab. 2.1.

Tab. 2.1: Unterschiede zwischen Straßenoberflächenwässern, Oberflächengewässern und schwach belasteten Abwässern

Straßenoberflächenwässer	Oberflächengewässer (Flüsse und Seen)	Schwach belastete Abwässer
nur im Zusammenhang mit Niederschlagsereignissen oder Schneeschmelze	Rohwasser ist im allgemeinen ständig verfügbar.	Da dieser Sammelbegriff sehr unterschiedliche Abwässer zusammenfasst, ist immer eine Einzelfallprüfung erforderlich.
=> nur auf kurze Zeiträume begrenzter Wasserfluss hoher Schwankungsbereich zwischen *fliessfähiger Kehrgutsuspension* und *Niederschlagswasser* Schadstofflasten korrelieren langfristig mit der Verkehrsdichte Kurzer Kontakt der trocken deponierten Schmutzstoffe mit dem Regenwasser auf dem Fliessweg zur Versickerung/Behandlung. Diese Zeit reicht allgemein für biologische Veränderungen nicht aus.	Entnahmemengen können zeitlich begrenzt sein. Jahreszeitliche, wasserführungs- und einleitungsbedingte Beschaffenheitsschwankungen liegen in engeren Grenzen als beim Straßenabfluss (Havariesituationen ausgenommen). Es lassen sich *mittlere Grundlasten* angeben. Entwicklung auf dem Fliessweg oder im stehenden Gewässer innerhalb von Zeiträumen, in denen aquatische biologische Prozesse den Chemismus der in den Zuflüssen vorhandenen Inhaltsstoffe entscheidend verändern können.	
<u>Schwebstoffzusammensetzung</u>		
trockene Deposition Abrieb von Reifen, Straße, Fahrzeugen (Kupplung, Bremsen, ...) Abgaskondensate Transportverluste Betriebsmittel: Streusand, Farben und Pflanzenschutzmittel	Phyto- und Zooplankton, Detritus aus der Primärproduktion Saprophyten (Abwasserpilz Sphaerotilus) aus dem Abbau organischer Abwässer mineralisches Seston (Ton, Abwasserbestandteile) und Geschiebe Abwasserfeststoffe	

Straßenoberflächenwässer	Oberflächengewässer (Flüsse und Seen)	Schwach belastete Abwässer
gelöste Inhaltsstoffe		
wasserlösliche Fraktion der Feststoffe Tausalze	Grundwassersalze des Einzugsgebietes diffus eingetragene Schadstoffe (Nitrat, Pflanzenschutzmittel) gelöste Abwasserinhaltsstoffe Stoffwechselprodukte (Metabolite: Algentoxine, Haloformpräkursoren, ...)	

Die veröffentlichten Daten sind auf Grund der extrem großen Streubereiche für ingenieurtechnische Entscheidungen eingeschränkt verwendbar.

Bei der Bildung von Straßenoberflächenwässern werden die auf der Straße abgelagerten Stoffe durch einen vergleichsweise gering belasteten Niederschlag suspendiert und abtransportiert. Diese abgelagerten Stoffe werden bei Straßenreinigungsarbeiten ebenfalls abgetragen und als *Kehrgut* entsorgt. Damit besteht die Möglichkeit, reproduzierbare Modellwässer für Straßenoberflächenwässer durch Suspension von Kehrgut mit deionisiertem Wasser (näherungsweise Niederschlagswasser) herzustellen. Witterungsbedingte statistische Freiheitsgrade bei der Entstehung des Straßenoberflächenwassers reduzieren sich auf ein repräsentatives Phasenverhältnis z.

$$z = \frac{\text{Wassermasse}}{\text{Kehrguttrockenmasse}} \tag{2.1}$$

Die im Kehrgut angereicherten Feststoffe werden durch Verkehr oder Windeinflüsse ständig aufgewirbelt und umgelagert. Dabei treten sie in Kontakt mit den Abgasen. Infolge ihrer höheren spezifischen Oberfläche und längeren Verweilzeit in der Luft, lagern sich Abgaskondensate wahrscheinlich bevorzugt an den Feinkornanteilen an. Dadurch werden auch toxikologisch weniger kritische Komponenten (Pollen, Tonminerale aus umliegender Landwirtschaft, ...) mit Abgaskondensaten kontaminiert und bezüglich ihres Verhaltens in Wasser modifiziert. Mikrobiologische Aktivitäten hängen dabei von der Temperatur, Feuchtigkeit und Expositionszeit ab.

Das Kehrgut setzt sich aus folgenden Hauptkomponenten, die teilweise mit der Verkehrsdichte korrelieren aber auch regionale Spezifik aufweisen können, zusammen:

- regionale trockene Deposition (regionale Immission einschl. Pollenflug)
- lokale trockene Deposition: Laub, Emissionen der umliegenden Bewirtschaftung (Staub, PSM, Dünger ...)
- Straßenbewirtschaftung (Randstreifenwartung und -nutzung, Winterdienst)
- verkehrsbedingte trockene Deposition (Abrieb, Abgaskondensate, Transportverluste)

Die Kehrgutbildung aus den einzelnen Hauptkomponenten ist wiederum abhängig von Einflussgruppen, wie Witterung und Jahreszeit, Verkehrsdichte und weitere standortspezifische Parameter. Die Zusammensetzung von Kehrgutfeststoffen (Dok2000) zeigen Tab. 2.2 und Tab. 2.3.

Tab. 2.2: Zusammensetzung des Kehrgutes 1999 (s. Dok2000)

Element	Einheit	Kehrgut 1999		Feinfraktion
		Probe 1	Probe 2	
Mg	%	<0,6	<0,6	< 0,6
Al	%	0,74	1,27	5,04
Si	%	34,42	35,42	19,97
P	%	<0,04	<0,04	0,67
S	%	0,15	< BG	0,45
K	%	1,05	1,04	1,41
Ca	%	2,97	2,98	2,57
Ti	%	0,31	0,32	0,45
Fe	%	2,77	2,82	7,06
V	ppm	< 77	<77	< 257
Cr	ppm	< 152	< 152	168
Mn	ppm	408	409	1.071
Co	ppm	< 68	<68	< 68
Ni	ppm	34	32	115
Cu	ppm	85	98	754
Zn	ppm	429	440	3.015
Sr	ppm	162	133	208
Ba	ppm	649	616	919
Cd	ppm	< 2	< 2	< 2
Pb	ppm	< 67	< 222	585
O (Diff.)	%	57,44	55,83	62,06

Das getrocknete Kehrgut hatte die Beschaffenheit von *schmutzigem Sand*.

Tab. 2.3: Ergebnisse der CNS-Analytik (s.Dok2000)

Element [%]	Kehrgut 1999	Feinfraktion
C	2,19	15,34
H	0,15	2,14
N	0,1	0,95
S	0,14	0,29

Die regionale trockene Deposition und lokale Emissionen sind auch in Fließgewässern wiederzufinden, allerdings mit weniger intensiver Abgasmodifikation. Die verkehrsbedingte trockene Deposition ist bei ähnlichem qualitativen (Benzin, Diesel, spezielle Fahrzeugtechnologien) und quantitativen (Verkehrsdichte, Fahrverhalten) Verkehrsaufkommen für mehrere Jahre überregional vergleichbar.

Die Haupteinflussgröße Straßenbewirtschaftung enthält auch den Winterdienst, also Tausalze und Streusand. Insbesondere die sehr gut wasserlöslichen Tausalze bewirken die großen Salzgehaltschwankungen. Diese, für Oberflächengewässer untypischen Milieuschwankungen bilden einen wesentlichen Einflussfaktor auf die Wirksamkeit der Bodenpassage.

2.1.2 Inhaltsstoffe des Straßenoberflächenwassers

Die Straßenoberflächenwasserverschmutzung ist die Summe der Verschmutzungen des fallenden Regens und der Abspülungen der Oberflächenbelastung. Der Schmutzabtrag von der Oberfläche wird sowohl durch den aktuellen Schmutzvorrat (entspricht Kehrgut) als auch durch die Niederschlagsintensität beeinflusst. Die für die Versickerung relevanten Stoffe enthält Tab. 2.4 (zusammengestellt in HAHN et al. 2000).

Tab. 2.4: Für die Versickerung relevante organische Stoffgruppen

Stoff / Stoffgruppe	Herkunft	Bedeutung
Cadmium (Cd)	Kfz-Verkehr, Phosphatdünger, Emissionen aus Industriebetrieben (z.B. Galvanobetriebe usw.)	kanzerogene Wirkungen, Leber und Nierenschäden
Kupfer (Cu)	Dacheindeckung, Kfz-Verkehr, PSM, metallverarbeitende Industrie	essentielles Spurenelement, in hohen Dosen für Kleinkinder leberschädigend
Blei (Pb)	Kfz-Verkehr, Emissionen aus metallverarbeitender Industrie- und Hüttenbetrieben	Entstehung von Anämien
Zink (Zn)	Dacheindeckung, metallverarbeitende Industrie, Kfz-Verkehr	essentielles Spurenelement, bei sehr hohen Dosierungen Vergiftungen möglich
Chrom (Cr)	metallverarbeitende Industrie, Gerbereien	essentielles Spurenelement, einige Chrom-Verbindungen sind stark toxisch
Nickel (Ni)	Großfeuerungsanlagen, metallverarbeitende Industrie, Kfz-Verkehr	essentielles Spurenelement, bei Aufnahme über die Atemwege toxische Wirkung
PAK	unvollständige Verbrennung von organischem Material; weit verbreitet	z. T. kanzerogene Wirkungen
BTX-Aromaten	Treibstoffe, Abgase, Lösungsmittel; weit verbreitet	Giftwirkung auf zentrales Nervensystem
PCB	Kühl- und Isolierflüssigkeit in Kondensatoren und Transformatoren, Produktion seit 1984 in der BRD eingestellt	kanzerogene und akute toxische Wirkung
LCKW	Lösungsmittel, wegen hoher Flüchtigkeit weit verbreitet	z. T. kanzerogene Wirkungen vermutet, z. T. leber-, nieren- und herzschädigend
Pestizide	Land- und Forstwirtschaft, Straßenverwaltungen, Hausgärten	keine globale toxikologische Bewertung möglich

Die in HAHN et al. (2000) ausgewerteten Analysen, zuzüglich aktueller und eigener Daten enthält Tab. 2.5.

Tab. 2.5: Daten zur Beschaffenheit von Straßenoberflächenwässern

Parameter		Bandbreite[1)]	[2)]	Dok2000
pH	1		7,3 ... 7,5	7,4 ... 11,2
Ltf	µS/cm		490 ... 1300	90 ... 520
Abf	mg/L	6 ... 1000	66 ... 176	20 ... 133
Cadmium	µg/L	1 - 20	0,3 ... 0,5	0,3 ... 1,2
Kupfer	µg/L	40 - 380	26 ... 47	31 ... 35
Blei	µg/L	8 - 980	11 ... 26	3 ... 6
Zink	µg/L	140 - 1950	330 ... 480	66 ... 87
Nickel	µg/L	18 - 116	4 ... 6	23 ...125
Chrom	µg/L	10 - 20	6 ... 8	0,6 ...5
PAK	µg/L	0,2 ... 3	0,6 2,2	
MKW	µg/L	0,7 ... 7	0,8 ... 3,8	
DOC	mg/L	5,9 ... 9	... 12	
CSB	mg/L	50		47 ... 63

[1)] Zusammenstellung von Literaturdaten in HAHN et al. (2000)

[2)] NADLER & MEIßNER (2001)

Beim Straßenabfluss spielt die partikuläre Fraktion eine entscheidende Rolle. So wird nach GROTEHUSMANN (1995) Blei in überwiegendem Maße an die partikuläre Fraktion gebunden. Zink und Cadmium hingegen liegen größtenteils in gelöster Form vor.

Tab. 2.6: Prozentuale Verteilung von partikulär gebundenen Schwermetallfrachten auf drei Korngrößenfraktionen im Straßen-Niederschlagswasser (GROTEHUSMANN 1995)

Kornfraktion	Pb [%]	Cd [%]	Zn [%]	Cu [%]
> 600 µm	6	11	8	1
60 - 600 µm	14	18	25	18
6 - 60 µm	80	71	67	81

Bei diesen Untersuchungen (Tab. 2.6) lag der größte Anteil in der Fraktion < 60 µm gebunden vor.

2.1.3 Methyltertiärbutylether (MtBE) als problematischer Kraftstoffzusatz

Methyltertiärbutylether (MtBE, Abb. 2.1) wird in Nordamerika seit den 70er Jahren dem Benzin zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen und die Luftverschmutzung zu senken. Um die in den USA gesetzlich geforderten zwei Masseprozent Sauerstoff im Benzin zu erreichen, müssen ungefähr 11 Vol- % MtBE zugemischt werden.

Umweltprobleme durch Kontamination mit MtBE sind vor allem durch Havarien und Leckagen bekannt.

MtBE ist wasserlöslich (ca. 50 g/L), wird mit Grundwasserfließgeschwindigkeit transportiert, ist schwer biologisch abbaubar und hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack, sogar bei Konzentrationen von weniger als 100 µg/L (SCHIRMER 1999). Beim vollständigem biochemischen Abbau im Boden können auch die Metaboliten TBA (t-Butylalkohol) und TBF (Tertiärbutylformiat) als sekundäre Kontaminanten auftreten. Die toxische Wirkung von MtBE wird gegenwärtig weltweit noch intensiv untersucht. Bei lebenslanger Aufnahme empfiehlt die USEPA eine Konzentration in der Atemluft unter 0,5 mg/m^3 (TESSERAUX & KOSS 1999).

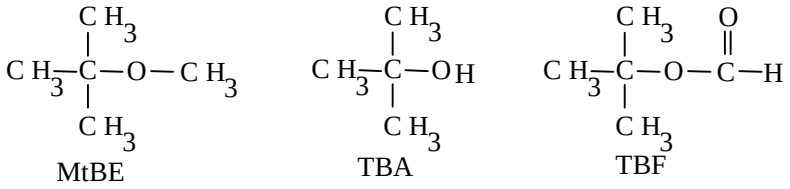

Abb. 2.1: Strukturformeln des MtBE und dessen Metaboliten t-Butylalkohol (TBA) und Tertiärbutylformiat (TBF)

Mit einem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient $\lg K_{OW}$=0,94...1,3 hat MtBE eine schwächere Affinität zu organischen Stoffen als die in Kraftstoffen vorkommenden Aromaten (BTEX). Durch die hohe Flüchtigkeit wird MtBE wahrscheinlich nur in Spuren im Kehrgut vorhanden sein und abgesehen von ausgelaufennem Treibstoff bei Unfällen und Havarien das Straßenoberflächenwasser nur gering belasten. Messwerte sind nicht bekannt.

Der weitverbreitete Einsatz von MtBE, seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und die unzureichende biologische Abbaubarkeit machen dennoch diesen Stoff zu einem problematischen Grundwasserkontaminanten (SCHIRMER 1999). Dieser ist bei der Behandlung von Straßenoberflächen-wässern mit zu berücksichtigen.

2.1.4 Summarische Beschreibung von Stoffen in Straßenoberflächenwässern

2.1.4.1 Konzept des Stoffkontinuums

Für den nicht mehr in seiner Vielfalt überschaubaren Bereich der organischen Stoffe im Wasser wurde schon in den siebziger Jahren durch VOBACH et al. (1977) die Vorstellung des *Stoffkontinuums* in die Wasseranalytik eingeführt. Zur summarischen Beschreibung gelöster organischer Stoffe in Wasserproben entwickelte er die Eliminierungsanalyse, auch um Defizite in der organischen Spurenanalytik damit kompensieren zu können. Dabei wurde das Stoffgemisch an Festphasen, meist saures Aluminiumoxid aufgetrennt und der Anteil adsorbierter und nicht adsorbierter Stoffe mittels relativ unspezifischer

Summenbestimmungen, CSB und SAK_{254} (UV-Extinktion bei λ=254 nm, hier als E_{254} bezeichnet), erfasst. An Aluminiumoxid-sauer ließen sich polare von unpolaren Stoffen trennen. Den unpolaren Stoffen wurde eine Indikatorfunktion für bedenkliche organische Spurenstoffe zugeordnet. Mit dieser Methode konnten u.a. Wasseraufbereitungsverfahren hinsichtlich der Notwendigkeit einer Aktivkohlebehandlung bewertet werden.

Theoretische Grundlagen für die Beschreibung von Stoffkontinuen liegen als als kontinuierliche Thermodynamik vor und werden z.B. zur Beschreibung der fraktionierten Destillation von Erdöl eingesetzt (RÄTZSCH und KEHLEN 1983). Komplexe Vielstoffsysteme können mittels Verteilungsfunktionen oder diskretisiert als sogenannte Pseudo-Komponenten beschrieben werden. Sowohl das zu versickernde (Ab-) wasser als auch der zur Versickerung eingesetzte Boden lassen sich mit diesem Konzept beschreiben.

Stoffkontinuen des Abwassers:

- Größenverteilungen suspendierter Stoffe
- Organische Stoffe, z.B. polycyclische Aromaten und deren Metabolite oder Huminstoffe

Zu den diskreten Komponenten zählen die anorganischen Salze und auch Schwermetallionen. Das Stoffkontinuum der suspendierten Stoffe kann über elektronenmikroskopische Methoden oder Partikelgrößenanalyse erfasst werden.

Stoffkontinuen des Bodens bzw. Grundwasserleiters:

- Korn- und Porengrößenverteilungen
- Ionenaustauschende Oberflächen an Tonmineralien und gerüstbildenden Körnern
- Sorptionsoberflächen für organische Stoffe

Bei der Sorption von Schwermetallionen durch Ionenaustausch wechselwirken diese in Konkurrenz mit Calcium, Magnesium und Natrium aus dem Tausalz mit einer Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsplätze an Tonmineralien, Quarzoberflächen und Karboxylgruppen von Huminstoffen. Die Gleichgewichtskonstanten für die unterschiedlichen Oberflächenkomplexbildungen können bezüglich der vorhandenen Austauschkapazität als kontinuierlich verteilt angesehen werden.

2.1.4.2 Ordnungskriterien für komplexe organische Stoffgemische

Bei der summarischen Bewertung einer sehr großen Zahl unterschiedlicher organischer Stoffe ist es vorteilhaft, diese nach einfachen Kriterien zu ordnen. Ein Kriterium ist die Molekülgröße, die als Molmasse angegeben, u.a. die Diffusionsgeschwindigkeit in Flüssigkeiten bestimmt. Ein zweites wichtiges Kriterium ist das Verhalten in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wie bekannt, besitzen die Wassermoleküle ein Dipolmoment, wodurch sich die gute Löslichkeit von Ionen und Stoffen mit innermolekularen Ladungsverteilungen ergibt. Ionisch vorliegende Stoffe lösen sich fast ausschließlich in Wasser. Stoffe ohne Ladungsverteilungen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, können sich im Wasser nur in Spuren lösen.

Mit diesem Löslichkeitsverhalten korrelieren eine Reihe weiterer ökochemisch relevante Größen.

Als Maßstab der Hydrophobizität hat sich der Verteilungskoeffizient lg K_{OW}, n-Octanol (n-C_8H_{18}) / Wasser bewährt.

$$\log K_{OW} = \frac{\text{Konzentration (Octanol)}}{\text{Konzentration (Wasser)}} \tag{2.2}$$

Unpolare Stoffe werden von der Zellmembran bevorzugt aufgenommen und z.B. in Fettzellen gespeichert. Hohe Verteilungskoeffizienten lg K_{OW} entsprechen einer hohen Bioakkumulation, so dass manche Stoffe erst an bestimmten Gliedern der Nahrungskette wirken. Diese Darstellungsweise kann auch auf polare Stoffe erweitert werden. Dann sind allerdings Hilfsgrößen zur Angabe der Polarität und

zur Molekülgröße zu definieren. Abb. 2.2 zeigt eine Zusammenstellung einiger umweltrelevanter, auch im Straßenkehrgut vorkommender Stoffgruppen nach ihrem log K_{OW} und deren Molmasse.

Innerhalb homologer Reihen, wie der n-Alkane, nimmt lg K_{OW} fast linear mit der Anzahl von Kohlenstoffatomen zu. Ähnlich verhält es sich bei den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Die als Tenside eingesetzten höhermolekularen Alkylbenzolsulfonate (LAS) verhalten sich gegenüber organischen Phasen ähnlich wie Phenole. Chlorsubstitutionen können sich unterschiedlich auf die Lipophilie der Stoffe auswirken. Wie zu erkennen ist, gehören polychlorierte Biphenyle (PCB) und Dioxine (TCDD) zu den am stärksten lipophilen Stoffen. Diese sind kaum wasserlöslich, können sich aber in der Nahrungskette anreichern. Sauerstoff senkt allgemein den lg K_{OW}. Abb. 2.2 zeigt nur einen kleinen Ausschnitt aus dem organischen Stoffkomplex.

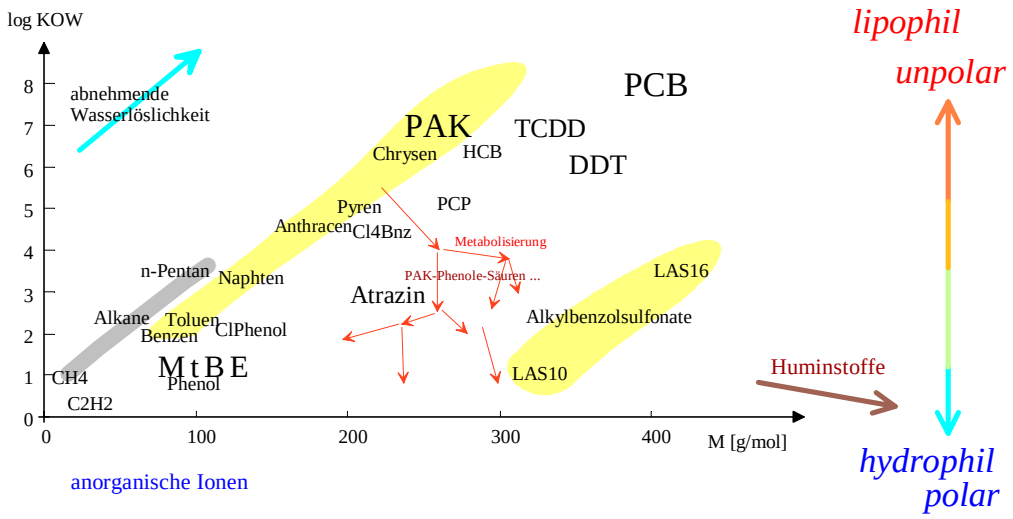

Abb. 2.2: Charakterisierung unpolarer organischer Stoffe durch Darstellung in der lg K_{OW}-Molmasse-Ebene als zweidimensionales Kontinuum, mit PAK=Polyzyclische Aromaten, PCB=Polychlorierte Biphenyle, HCB= Hexachlorbenzol, TCDD=Dioxinrepräsentant (Sevesogift)

Organische Säuren als polare Stoffe und hochmolekulare Huminstoffe liegen außerhalb des gezeigten Ausschnittes der lg K_{OW}-M-Ebene. Die Vielzahl von Derivaten, Isomeren, Metaboliten füllt diese Ebene mehr oder weniger gut aus, so dass näherungsweise die im Kehrgut und Straßenoberflächenwasser vorhandenen Stoffe eine zweidimensionale Stoffverteilung ergeben. Eine Einzelstoffmodellierung des Verhaltens bei Behandlungsprozessen (Versickerung -> Bodenpassage) wird mit jeder zusätzlichen Komponente komplizierter. Wenn das Stoffkontinuum in repräsentative Pseudokomponenten eingeteilt wird, die jeweils Gruppen mit ähnlichen Eigenschaften repräsentieren, lässt sich die Anzahl der zu berücksichtigenden Komponenten auf ein akzeptables Maß reduzieren.

2.1.4.3 Beschreibung von Stoffverteilungen

Eindimensionale Stoffverteilungen lassen sich wie Kornverteilungskurven beschreiben. Das beschriebene Konzept ist Ausgangspunkt für die Bewertung von Beschaffenheitsveränderungen bei der Behandlung von Straßenoberflächenwässern. Dieses wird erweitert um Messverfahren zur Aufklärung von Stoffkontinuen einschließlich der Anwendung von farbigen Testsubstanzen. Das Stoffgemisch wird nach einem quantifizierbaren Stoffparameter, vergleichbar mit dem Korndurchmesser von Partikeln, in einzelne Fraktionen aufgetrennt. Aus den kumulierten Konzentrationsgrößen (oder äquivalente Größen) lässt sich eine Summenkurve konstruieren. Die erste Ableitung nach der zur Auftrennung verwendeten Größe beschreibt die entsprechende Dichteverteilung der Stoffe in Abhängigkeit des Parameters.

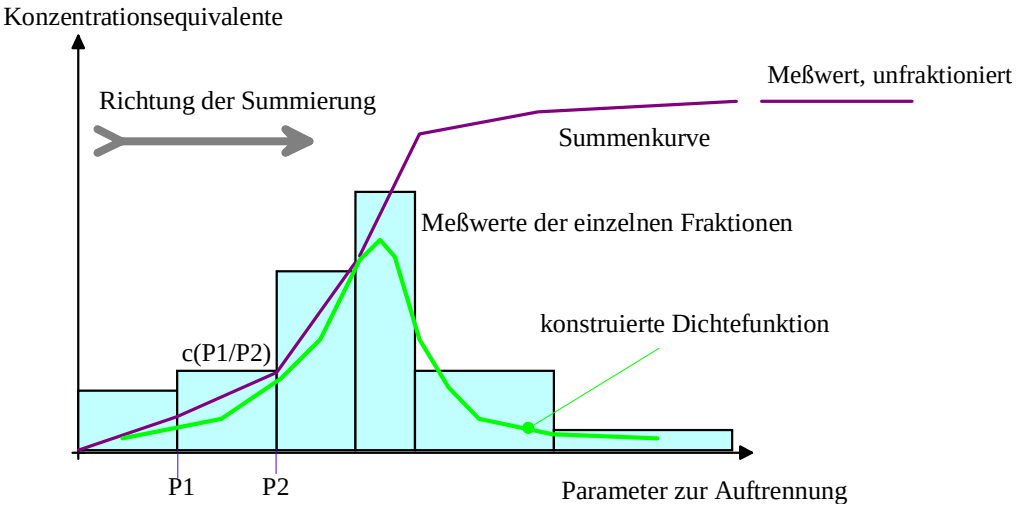

Abb. 2.3: Konstruktion der Dichtefunktion aus einer geordneten Reihe von Fraktionen über die Summenkurve

Die Dichtefunktion entspricht bei konstanter Fraktionsbreite den jeweiligen Messwerten und stellt die erste Ableitung der Summenkurve dar. Da konstante Abstände nicht generell vorausgesetzt werden können, wird die Dichtefunktion aus den Differenzenkoeffizienten der Summenfunktion berechnet.

$$\rho_{P1/P2} = \frac{\Delta c_{P1-P2}}{P2 - P1} \tag{2.3}$$

Für die Dichtefunktion ergibt sich meist eine ungewöhnliche Maßeinheit. Da auch die Auftrennungsparameter nur näherungsweise quantifizierbar sind, können nur aus dem Kurvenverlauf die Lage des Maximums u.s.w. interpretiert werden. Diese halbquantitativen Angaben geben schon wertvolle Informationen über die *innere Struktur* einer ansonsten skalaren Konzentrationsgröße.

2.2 Elemente zur Beschreibung des Verhaltens von (Schad-) Stoffen bei der Bodenpassage

2.2.1 Sorptionsprozesse

2.2.1.1 Sorptionsprozesse bei der Infiltration von Abwässern

Die Eliminierung gelöster Stoffe aus der zu infiltrierenden Suspension kann auf sehr unterschiedlichen Mechanismen beruhen. Während eines Niederschlagsereignisses und der anschließenden Versickerung laufen biologische Prozesse wahrscheinlich nur mit untergeordneter Bedeutung ab. Die zurückgehaltenen Stoffe werden jedoch langfristig in den Bodenmetabolismus einbezogen.

Unter Beachtung des Einsatzes von Tausalzen sollte unterschieden werden in

- Ionenaustausch, d.h. Rückhalteprozesse, die in Konkurrenz zur Tausalzkonzentration stehen und
- sonstige Sorptionsprozesse, die weniger stark von der Neutralsalzkonzentration beeinflusst werden.

Adsorption im engeren Sinne bezeichnet die Anreicherung von Stoffen an der Oberfläche von Flüssigkeiten und vor allem von Festkörpern. Sie erfolgt durch Wechselwirkung der aktiven Zentren mit Atomen, Molekülen oder Ionen einer benachbarten flüssigen oder gasförmigen Phase (KÜMMEL und WORCH 1990). Die Gleichgewichtsbeziehung zwischen den Konzentrationen in der Lösung und auf der Adsorptionsoberfläche wird durch Adsorptionsisothermen beschrieben.

Durch Sorption/Desorption werden Stoffe mit Verzögerung transportiert. Wenn die sorptive Bindung durch chemische Gleichgewichte definiert wird, lassen sich die Stoffverlagerungsprozesse mit dem geochemischen Berechnungsmodell PhreeqC sowohl für anorganische als auch für organische Stoffe bestimmen.

2.2.1.2 Der Verteilungskoeffizient

Das Nernstsche Verteilungsgesetz bildet die theoretische Grundlage des K_d-Konzepts, das benutzt wird, um die Sorption organischer und anorganischer Stoffe quantitativ zu beschreiben. Es besagt, dass das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes (c_1, c_2 Konzentrationen in den Phasen 1 und 2) bei gegebener Temperatur konstant ist (KOß 1997).

$$K_d = \frac{q}{c_1} \tag{2.4}$$

mit	K_d	=	Verteilungskoeffizient	[L/kg]
	c_l	=	Lösungskonzentration	[mol/L]
	q	=	Konzentration des Adsorbates[mol/kg]	

Daraus ergibt sich die lineare Isotherme:

$$q = K_d \cdot c_1 \tag{2.5}$$

Die maximale Beladung des Adsorptionsmittels ist begrenzt. Dadurch ist diese lineare Beziehung jeweils nur in engen Bereichen gültig.

2.2.1.3 Die Langmuir-Isotherme

Die einfachste thermodynamisch begründete Isotherme ist die nach Langmuir**,** die nachfolgend in Erweiterung nach Buttler/Ockrent für konkurrierende Stoffe dargestellt ist Gl.(2.6).

$$q_A = q_{max} \frac{K_A \cdot c_A}{1 + K_A \cdot c_A + K_B \cdot c_B} \tag{2.6}$$

mit	q_A	=	Beladung mit Stoff A [mol/kg]
	q_{max}	=	Maximalbeladung [mol/kg]
	c_A,c_B	=	Lösungskonzentrationen der Stoffe A, B [mol/L]
	K_A, K_B	=	Gleichgewichtskonstanten der Adsorptionsgleichgewichte [L/mol]

Die Langmuir-Isotherme ist physikalisch für ideale Sorptionsoberflächen begründet. Der Koeffizient K entspricht der Gleichgewichtskonstanten des Massenwirkungsgesetzes des Sorptionsgleichgewichtes. Die realen Sorptionsoberflächen weichen meist von dieser Idealvorstellung ab.

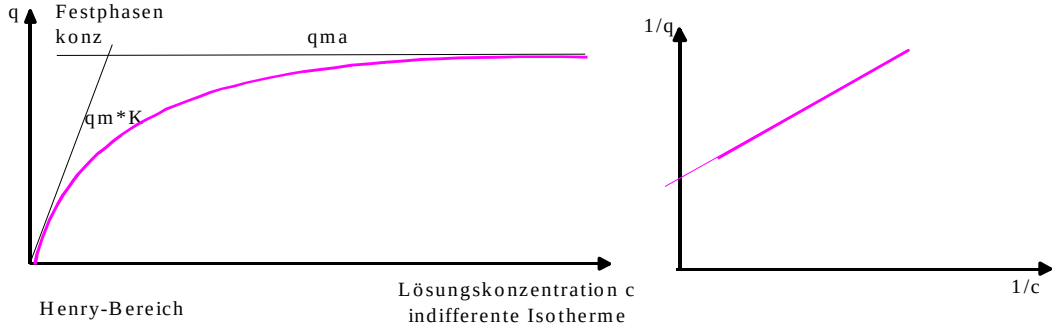

Abb. 2.4: Langmuir-Isotherme in Normaldarstellung und in linearisierter Form (links)

Bei niedrigen Lösungskonzentrationen geht die Isotherme in die lineare Form der Henry-Verteilung über. Dabei ist der Anstieg proportional der Konstante K.

$$q_A = q_{\max} \frac{K_A \cdot c_A}{1 + K_A \cdot c_A + K_B \cdot c_B} \approx q_{\max} \frac{K_A \cdot c_A}{1 + K_B \cdot c_B} \approx K_d \cdot c_A \tag{2.7}$$

Die Langmuir- Isotherme kann auch auf Ionenaustauschprozesse am Boden angewendet werden. Sie gilt strenggenommen nur für Sorbenzien gleicher Wertigkeit, z.B. Ca^{++} gegen Fe^{++} oder Na^{+} gegen H^{+}.

Zur Parameteridentifikation wird die linearisierte Form nach Gl.(2.8) und Abb. 2.4 eingesetzt:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot \frac{1}{K \cdot c} + \frac{1}{q_{\max}} \tag{2.8}$$

Aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate (c->∞) lässt sich die maximale Kapazität q_{max} und aus dem Anstieg der Geraden die Gleichgewichtskonstante K bestimmen.

2.2.1.4 Die Freundlich-Isotherme

Auf empirischer Grundlage wurde aus dem Verteilungskoeffizienten die FREUNDLICH-Isotherme, Gl. (2.9) entwickelt. Diese rein empirische Beziehung eignet sich meist besser als die LANGMUIR-Gleichung zur Beschreibung von Messwerten (SONTHEIMER et al. 1985).

$$q = K_F \cdot c^n \tag{2.9}$$

Die Adsorptionsparameter lassen sich einfach auf doppeltlogarithmischem Papier darstellen. Im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme ergibt sich bei der FREUNDLICH-Isotherme kein Übergang zu einer linearen Isotherme bei niedriger Restkonzentration. Ebenso wenig existiert eine maximale Beladung bei hohen Konzentrationen.

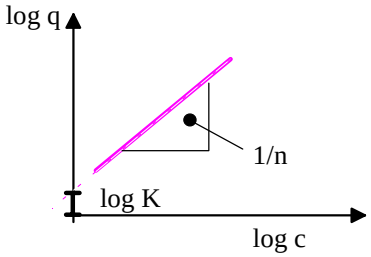

Abb. 2.5: Freundlich-Isotherme in linearisierter (doppeltlogarithmischer) Darstellung

Diese Beziehung ist nur dann erfolgreich einzusetzen, wenn man die Konstanten auf begrenzte Konzentrationsbereiche beschränkt. Mit abnehmender Konzentration nimmt der Freundlich-Exponent zu.

2.2.1.5 Adsorption am organischen Kohlenstoff des Bodens

Ausgehend von dem Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser können die Verteilungskoeffizienten Biomasse/Wasser oder refraktärer organischer Kohlenstoff in der Bodenmatrix/Wasser bestimmt werden. Häufig gelten lineare Beziehungen zur Umrechnung der $\log K_{OW}$ in die spezifischen Verteilungskoeffizienten K_d.

$$\begin{aligned} K_d &= \frac{c_S}{c_W} \\ K_d &= K_{OC} \cdot c_{OC} \end{aligned} \tag{2.10}$$

mit

c_s [µg/kg] Konzentration Feststoff

c_W [µg/L] Konzentration im Wasser

c_{OC} [1, %] Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff

Diese Verteilung gilt strenggenommen für das Phasengleichgewicht im niedrigen Konzentrationsbereich und wird auch auf die Adsorption an organischen Oberflächen angewandt. Abweichungen werden meist durch die Freundlich-Isotherme beschrieben.

$$\begin{aligned} q = c_S &= K_F \cdot c_W^{1/n} \\ K_d &= K_F \cdot c_W^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} \end{aligned} \tag{2.11}$$

Über den K_d-Wert kann die Verzögerung des Stofftransportes gegenüber der Grundwasserfließgeschwindigkeit abgeschätzt werden. Diese Verzögerung beschreibt der Retardationsfaktor R_F als Verhältnis zwischen Transportgeschwindigkeit des Stoffes (Migrationsgeschwindigkeit) und der Abstandsgeschwindigkeit des Lösungsmittels.

Der Retardationsfaktor R_F wird für beliebige Wasser-Feststoff-Verteilungen, den Isothermen, aus einer einfachen Stoffbilanz abgeleitet. Gegeben sei eine Stromröhre mit einer mobilen und einer festen Phase. Die Verteilung eines Stoffes beschreibt die Verteilungsisotherme q(c). In dem System sind zwei Gleichgewichtszustände, $(c_0,q(c_0))$ und $(c_1,q(c_1))$, erlaubt.

$$R_F = 1 + \frac{\rho_{SS}}{n_P} \frac{q(c_1) - q(c_0)}{c_1 - c_0} \tag{2.12}$$

mit

ρ_{SS} = Feststoffdichte

n_P = Porenvolumen

Unter Verwendung des Verteilungskoeffizienten nach Gl.(2.7), Nullsetzen des Anfangsgleichgewichtes sowie Verwenden der Feststoffdichte des Adsorbens, geht Gl. (2.12) in Gl.(2.13) über.

$$R_F = 1 + \frac{\rho_{SS}}{n_P} K_d \tag{2.13}$$

Insbesondere bei kohlenstoffarmen Materialien wurden Adsorptionsgleichgewichte nach dem FREUNDLICH-Typ bestimmt.

2.2.1.6 Der Ionenaustausch in der bodenkundlichen Praxis

Ein wichtiger Typ der Adsorption ist der Ionenaustausch, speziell der Kationenaustausch. Die wichtigsten Kationenaustauscher in Böden sind Tonminerale, Huminstoffe und Oxide (einschließlich Hydroxide). Die adsorbierten Kationen werden auch als *Ionenbelag* (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1995) bezeichnet. Die Kationenaustauschkapazität KAK gibt den Gehalt austauschbarer Kationen am Feststoff an. Wegen der sehr heterogenen Zusammensetzung der Böden und Lockergesteine kann eine universelle Kationenaustauschkapazität nicht definiert werden.

Die Bodenkunde unterscheidet:

- potentielle KAK: KAK_{pot} [mmol/kg] bei pH = 7...7,5
- effektive KAK: KAK_{eff} [mmol/kg] beim jeweiligen pH des Materials.

In sauren Böden ist die effektive Kationenaustauschkapazität niedriger als die potentielle KAK, da zunehmend auch Hydroniumionen gebunden werden.

Die potentielle KAK wird über den Austausch des Kationenbelages gegen Ba^{2+}- und anschließender Verdrängung gegen NH^{+}_{4}-Ionen bei pH = 7 bis 8 bestimmt, wobei sich auch die Zusammensetzung des Kationenbelages ermitteln lässt. Die Bestimmung wird durch gleichzeitig anwesende wasserlösliche Festphasen gestört.

Eng verbunden mit dem Kationenaustausch ist die Bodenacidität, die SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1995) wie folgt definieren:

Die Bodenacidität beruht auf dem Gehalt der Böden an dissoziationsfähigem Wasserstoff und an austauschbaren Al-Ionen. Von ersteren gehen H^{+}-Ionen durch Dissoziation, von letzteren durch Hydrolyse in die Bodenlösung über, die hierdurch sauer wird.

Die Bodenacidität wird über die Bestimmung der ausgetauschten H^{+}-Ionen in der ungepufferten Austauschlösung (Ammoniumchlorid oder -acetatlösungen) ermittelt.

2.2.1.7 Schichtenmodelle und Oberflächenkomplexe

An hydratisierten oxidischen Mineraloberflächen liegen dissoziationsfähige Hydroxylgruppen vor. Die Oberflächen-OH-Gruppen (S OH) auf der Oxidoberfläche werden als reaktive Zentren angesehen, die je nach pH-Wert entsprechend der Gleichungen 2.2-11 und 2.2-12 protoniert oder deprotoniert werden können (KÜMMEL & WORCH 1990).

$$\text{Hf-sOH} + H^{+} \rightleftharpoons \text{Hf-sOH}_2^{+} \qquad \lg K = -8{,}93 \qquad (2.14)$$

$$\text{Hf-sOH} \rightleftharpoons \text{Hf-sO}^{-} + H^{+} \qquad \lg K = 7{,}29$$

Die Oxidoberfläche ist demnach näherungsweise ein zweidimensionaler Polyelektrolyt, dessen Protolyse sich durch die entsprechenden Massenwirkungsgesetze beschreiben lässt.

$$K_1 = \frac{a_{H+} \cdot a_{SOH}}{a_{SOH_2^+}} \quad \text{bzw.}$$

$$K_2 = \frac{a_{H+} \cdot a_{SO^-}}{a_{SOH}} \qquad (2.15)$$

Die Oberfläche ist je nach Lage der Gleichgewichte in Abhängigkeit vom *pH* elektrisch geladen; positiv im sauren und negativ im alkalischen Bereich. Darüber hinaus beeinflussen adsorbierte Kat- und Anionen die Oberflächenladung. Bei der Adsorption wird ein spezifischer Oberflächenkomplex gebildet. Ein Stoff, bzw. Ion kann mitunter verschiedene Oberflächenkomplexe bilden. Die freie Reaktionsenthalpie der Protolyse- oder Adsorptionsreaktion wird in einen chemischen und einen elektrostatischen Term aufgespalten. Die scheinbaren (oder *apparent, app*) Gleichgewichtskonstanten enthalten beide Terme, aus denen der chemische Term (*intrinsic, int*) abgeleitet wird (DZOMBAK & MOREL 1990). Der elektrostatische Term wird aus der Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und freier Lösung und der Ladungszahl des Ions an der Oberfläche gebildet. Im einfachsten Fall, dem Zweischichtmodell nach

Gl.(2.16), wird eine elektrische Doppelschicht mit konstanter Kapazität, mit der Oberflächenladung σ und der Kapazität $\kappa\varepsilon$ (sowie Faradaykonstante F, Gaskonstante R, absolute Temperatur T) angenommen.

$$K_{S,app} = K_{S,int} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT \cdot \kappa\varepsilon}\sigma\right) \tag{2.16}$$

Die Oberflächenladung berechnet sich aus der Ladungsbilanz, bezogen auf die spezifische Sorptionsoberfläche. Das geochemische Modell PHREEQC (PARKHURST 1995) ermöglicht die Kalkulation von Adsorptionsreaktionen an Oberflächen als Zweischichtmodell mit mehreren definierbaren Oberflächentypen.

Zur Kalkulation von Oberflächenreaktionen nach diesem Modell werden folgende Parameter benötigt (im Programm PHREEQC auf 1 kg Sorbensmaterial bezogen):

1. Anzahl bzw. Konzentration der aktiven Zentren (vergleichbar mit KAK)
2. spezifische Oberfläche
3. Definitionen der Oberflächenreaktionen mit ihren thermodynamischen Konstanten
4. Dicke der diffusen Schicht

Die Ladung der Oberfläche bestimmen 1 bis 3. Die Kapazität der elektrischen Doppelschicht definiert dabei 4.

Aus der unterschiedlichen Berechnung bzw. Modellierung des elektrischen Oberflächenpotentials resultieren weitere Modelle zur quantitativen Erfassung des elektrostatischen Terms.

Der Basisdatensatz von PHREEQC enthält die Oberflächenreaktionen für amorphes Eisenhydroxid nach DZOMBAK & MOREL (1990). Sie unterscheiden zwei Arten von Sorptionsplätzen, die mit hoher Kationenaffinität (Hfo_sOH) und die mit geringerer Affinität (Hfo_wOH).

Die Oberflächenacidität der stark bindenden Oberflächenplätze beschreibt Gl.(2.17).

$$\text{Hfo_sOH} + Ca^{2+} \rightleftharpoons \text{Hfo_sOH}Ca^{2+} \qquad \lg K = 4{,}97 \tag{2.17}$$

$$\text{Hfo_wOH} + Ca^{2+} \rightleftharpoons \text{Hfo_wO}Ca^{2+} + H^{+} \qquad \lg K = -5{,}85$$

Die Acidität der schwach bindenden Oberfläche ist mit den gleichen Konstanten definiert. Die Adsorption von Kationen erfolgt an beiden Bindungsstellen unterschiedlich. Nur an den schwachbindenden Stellen entspricht die Adsorption dem klassischen Ionenaustausch (Gl. (2.17) unten).

In ähnlicher Form ist die Adsorption der anderen Kationen definiert. KOß (1993) entwickelte eine Methode zur Bestimmung der vorherrschenden Oberflächenkomplexe und ermittelte für Gorlebener Sedimente (Erkundung des Atommüllzwischenlagers). Das im geochemischen Berechnungsmodell PhreeqC enthaltene Zweischichtmodell bietet ausgezeichnete Möglichkeiten zur Beschreibung von adsorptiven Wasser-Feststoff-Wechselwirkungen. Die im Basisdatensatz definierten Oberflächen-komplexe für Eisenhydroxid können jedoch nicht uneingeschränkt auf natürliche Böden übertragen werden.

2.2.1.8 Adsorptionsmodellierung

Die Modellierung von Sorptionsprozessen wurde hauptsächlich für die Bemessung von Aktivkohlefiltern entwickelt. Umfangreiches Datenmaterial von Isothermenparametern des Freundlich-Typs für Aktivkohle als Adsorbens stellten SONTHEIMER et al. (1985) zusammen. Für die Beschreibung von konkurrierender Adsorption in Vielstoffgemischen wurde die IAS-Theorie angewendet (u.a. KÜMMEL und WORCH 1990). Im Zusammenhang mit der Charakterisierung von unbekannten Vielstoffgemischen durch die Adsorptionsanalyse (Einteilung in Pseudokomponenten unterschiedlicher Affinität) setzte WORCH (2000) auch Tracer (Testsubstanzen) ein.

Die Adsorptionskinetik wird bestimmt durch die:

- Filmdiffusion
- Korndiffusion.

Unter den Verhältnissen in Porengrundwasserleitern werden meist Sorptionsgleichgewichte vorausgesetzt. JAEGER und LIEDL (2000) erarbeiteten z.B. darüberhinaus für Sorptionsprozesse in Kluftgrundwasserleitern kinetische Ansätze, auf der Grundlage der Korndiffusion.

SONTHEIMER et al. (1985) stellten bereits Modellansätze zur Berechnung der Durchbruchskurven von Aktivkohlefiltern auf der Grundlage von Freundlich-Isothermen (IAS-Theorie) vor. Die Sorptionsprozesse im Grundwasserleiter werden von geochemischen Berechnungsmodellen (PARKHURST 1995, APPELO & POSTMA 1993) durch Zweischichtansätze nach Pkt.2.2.1.8 oder Ionenaustauschgleichgewichte nach Pkt.2.2.1.7 beschrieben.

2.2.2 Biochemische Abbauvorgänge

2.2.2.1 Rolle biochemischer Prozesse

Organische Schadstoffe werden im Boden nicht nur adsorbiert, sie unterliegen auch biologischen und chemischen Abbauprozessen. Die Prozesse sind dabei sehr komplex. Chemischer Abbau in Form von Photodekomposition, Oxidation, Reduktion, Substitution, Hydrolyse und mikrobieller Abbau organischer Schadstoffe können nur schwer voneinander getrennt werden. Der biologische Abbau wird im wesentlichen durch die Umweltbedingungen (Feuchte, Temperatur, Redoxverhältnisse, pH, Licht, Nährsalze und das vorhandene Substrat) bestimmt. Sie beeinflussen die Zusammensetzung und Biomasse der Mikrobengemeinschaften. Während Feuchte, Temperatur, Nährsalze und Substrat vor allem die Abbaugeschwindigkeit beeinflussen, können die Redoxbedingungen die Abbauwege selbst stark verändern.

Der biologische Abbau kann metabolisch oder cometabolisch erfolgen. Die mikrobielle Transformation organischer Schadstoffe führt zu Stoffen anderer Aggregatzustände und anderer chemischer Zusammensetzung. Diese Stoffe besitzen meist keine Schadstoffwirkung mehr. Vereinzelt können jedoch auch Metabolite gebildet werden, die eine größere Toxizität als die Ausgangsstoffe aufweisen.

Der biologische Abbau wird beeinflusst durch:

- die Verfügbarkeit eines Schadstoffes für die Organismen,
- die Menge der Mikroorganismen, die am Abbau teilnehmen und
- die Aktivität der Organismen.

Bei *metabolischem Abbau* kann die Substanz als einzige Energiequelle genutzt werden. Sie induziert das Wachstum der Bakterienkultur. Für den Verlauf des metabolischen Abbaus ist die Lag-Phase typisch, in der keine oder nur eine geringfügige Konzentrationsabnahme erfolgt. In dieser Zeit passen sich die Organismen durch Synthese der entsprechenden Enzyme an das Substrat an. Wird das Substrat in kurzen Zeitabständen angeboten, entfällt die lag-Phase.

Nach der Lag- Phase setzt für viele Substanzen ein Abbau 1. Ordnung ein. Zwischen der lag- Phase und dem Abbau 1.Ordnung liegt eine Übergangsphase. Nimmt die Substratkonzentration während des Abbaus ab, kann eine Phase des verlangsamten Abbaus folgen. Grund ist die abnehmende Verfügbarkeit der Substanz für Mikroorganismen, wenn die leicht verfügbaren Anteile abgebaut sind und lediglich die Anteile verbleiben, die stark an den Boden gebunden und damit nur noch zum Teil zugänglich sind.

Beim *cometabolischen Abbau* kann eine Substanz nur abgebaut werden, wenn ein Co- Substrat vorliegt, welches das Bakterienwachstum ermöglicht. Die Substanz reicht als alleinige Energiequelle nicht aus, wird aber mit abgebaut. Vor allem Stoffe wie PCB, Dioxine und Furane werden als *naturfremde* Substanzen cometabolisch abgebaut. Dabei gilt, dass der Abbau umso langsamer erfolgt, je stärker der naturfremde Charakter der Substanzen ausgeprägt ist. Der Abbauprozeß erfolgt als Reaktion 1.Ordnung, eventuell kann sie in eine Phase des verlangsamten Abbaus nach Konzentrationsabnahme übergehen.

Die Erhöhung der Bodentemperatur um 10 °C bewirkt nach der vant´ Hoffschen Regel eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um das Doppelte. Im allgemeinen gilt diese Regel auch für die mikrobielle Tätigkeit, allerdings ist hier darauf zu achten, dass Mikroorganismen bestimmte Temperaturoptima besitzen, bei deren Überschreiten die Reaktionen wieder eingeschränkt ablaufen und schließlich zum Erliegen kommen können.

2.2.2.2 Das Testfilterkonzept zur Ermittlung der biologisch abbaubaren Stoffe in Wässern

Im Sinne einer Gefährdung von Trinkwasserressourcen durch versickerndes, anthropogen beeinflusstes (Ab-)Wasser sind biochemische Reinigungseffekte zu beurteilen. SONTHEIMER (1988) entwickelte das sogenannte *Testfilterkonzept* zur Unterteilung der organischen Wasserinhaltsstoffe nach ihrer Bedeutung für die Trinkwasserversorgung. Die nach maximaler Aufbereitung von Oberflächenwässern oder gereinigten Abwässern über biochemische und Sorptionsverfahren verbleibenden Stoffe werden dabei auf ihr Gefährdungspotential untersucht (BERNHARDT 1988).

Die gelösten organischen Stoffe werden in folgende Komponenten (s. Abb. 2.6) eingeteilt:

- **Biologisch abbaubare Stoffe**
  - bei Uferfiltration und Bodenpassage entfernbar
  - mit Testfiltern quantitativ zu bestimmen
- **Wasserwerksrelevante Stoffe**
  - biologisch nicht oder nur sehr schwer abbaubar
  - nicht entfernbar bei der Bodenpassage
  - mit Testfiltern zu erfassen und zu charakterisieren
- **Trinkwasserrelevante Stoffe**
  - biologisch und adsorptiv nicht sicher entfernbar
  - können bis ins Trinkwasser gelangen
  - durch Adsorptionsanalyse an Testfilterablauf zu ermitteln

Die Testfilterbehandlung entspricht nach dieser Vorgehensweise eine modellhafte Abbildung einer Bodenpassage. Diese Stoffe können auch potenziell im Rohwasser einer Uferfiltratfassung enthalten sein.

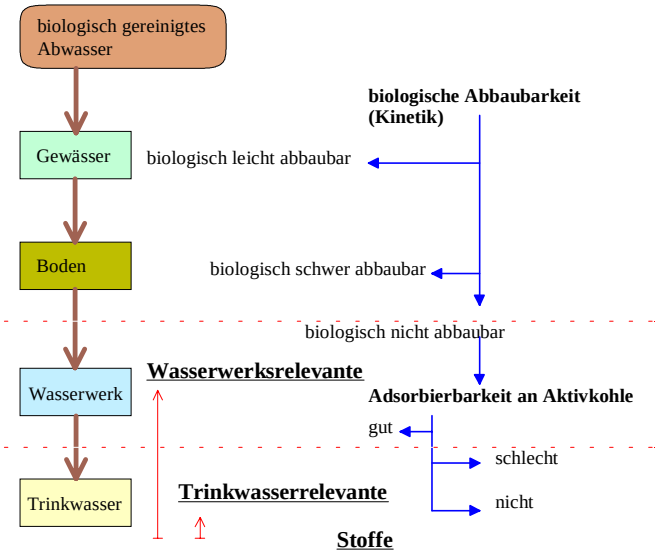

Abb. 2.6: Einteilung von Rohwässern in Wasserwerksrelevante (WWR) und Trinkwasserrelevante Stoffe (TWR)

Zur Bestimmung der Wasserwerksrelevanten Stoffe wird im einfachsten Fall ein biologisch eingearbeiteter Filter (mit körnigem Material, z.B. Filtersand, Bims, ... gefüllt) im Kreislauf mit dem zu untersuchenden Wasser aerob (Abb. 2.7) betrieben.

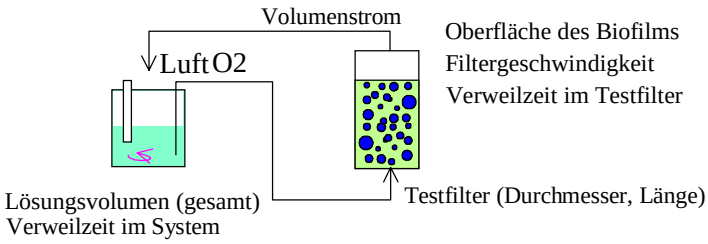

Abb. 2.7: Schema einer Testfilteranlage

Die Aufbereitungswirkung wird an Hand von Summenparametern (DOC, CSB, E_{254}, ...,AOX) beobachtet, bis nur noch die nichtabbaubaren Stoffe übrig bleiben (konstante Kreislaufwasserbeschaffenheit). Das biologisch stabilisierte Wasser enthält die Wasserwerksrelevanten Stoffe. Mit der anschließenden *Adsorptionsanalyse* wird deren Adsorbierbarkeit an Aktivkohle geprüft. Vereinfacht wurden aber auch die nach einem Sorptionsbatchversuch mit Pulverkohle verbliebenen Stoffe als trinkwasserrelevant bezeichnet. Tab. 2.7 enthält eine Auswahl von Untersuchungsergebnissen von Oberflächenwässern und einem Kläranlagenablauf für die Parameter DOC, E_{254}, AOX und AOS.

Tab. 2.7: Auswahl von Wasserwerksrelevanten Stoffen (WWR) und Trinkwasserrelevanten Stoffen (TWR20 für 20 mg/L, TWR500 für 500 mg/L Aktivkohledosis) verschiedener untersuchter Wässer (RW)

Parameter	Rohwasser	Havel	Saale	Elbe v. Saalemndg.	KA Mainz	Rhein, Basel	Rhein, Düsseldorf
	Zitat	GIMBEL et al. (1996)			1)	2)	
	Jahr	1.995	1.995	1.995	1986-87	1985-87	1985-87
DOC [mg/L]	RW	7,30	4,40	4,80	19,90	2,06	3,11
	WWR	6,00	3,20	3,80	10,40	1,45	2,28
	TWR20	5,20	2,50	3,00	5,00	1,02	1,58
	TWR500	1,30	0,80	0,70	5,00	0,56	0,75
E_{254} [1/m]	RW	18,7	10,4	13,5		4,7	8,0
	WWR	16,1	8,6	10,9		3,1	5,5
	TWR20	12,5	5,2	7,7			
	TWR500	1,4	0,7	0,4			
AOX [µg/L]	RW	23	29	29	222	27	44
	WWR	20	22	23	130	14	28
	TWR20	14	18	14			
AOS [µg/L]	RW	190	253	219		63	95
	WWR	156	191	126		33	62
	TWR20	119	108	114			
1) HOBBY & GIMBEL (1988)							
2) GIMBEL & SONTHEIMER (1987)							

Diese Methode wird auf Straßenoberflächenwässer, die infiltriert werden sollen, übertragen.

2.2.3 Versickerung

2.2.3.1 Natürliche und technische Infiltrationsvorgänge

Die Versickerung von Straßenoberflächenwässern ist ein Prozess, der mit der natürlichen Grundwasserneubildung verglichen werden kann. Die Grundwasseranreicherung ist eine sehr praktikable Methode in der Wasserversorgung, um ausreichend vorhandene Mengen an Oberflächenwasser zu nutzen, ohne auf wesentliche Vorteile des Grundwassers verzichten zu müssen (SCHMIDT 1994). Auf den Aspekt der Wasserbeschaffenheit ist bei der Infiltration von Abwässern besonders zu achten. Im Gegensatz zur Grundwasserdargebotserhöhung durch meist kontinuierliche Infiltration von Oberflächenwasser, bestimmen Niederschlagsereignisse, deren Fassung und die zur Verfügung stehende Versickerungsfläche, den Betrieb von Infiltrationsanlagen. Damit kann die Versickerung von Niederschlagswässern im Bereich zwischen der technischen Grundwasseranreicherung und der natürlichen Grundwasserneubildung eingeordnet werden. Prinzipiell gelten alle für die Langsamsandfiltration und Grundwasserneubildung bekannten Gesetzmäßigkeiten. Das in Abb. 2.8 gezeigte Schema gilt im Prinzip für alle natürlichen und künstlichen Infiltrationen.

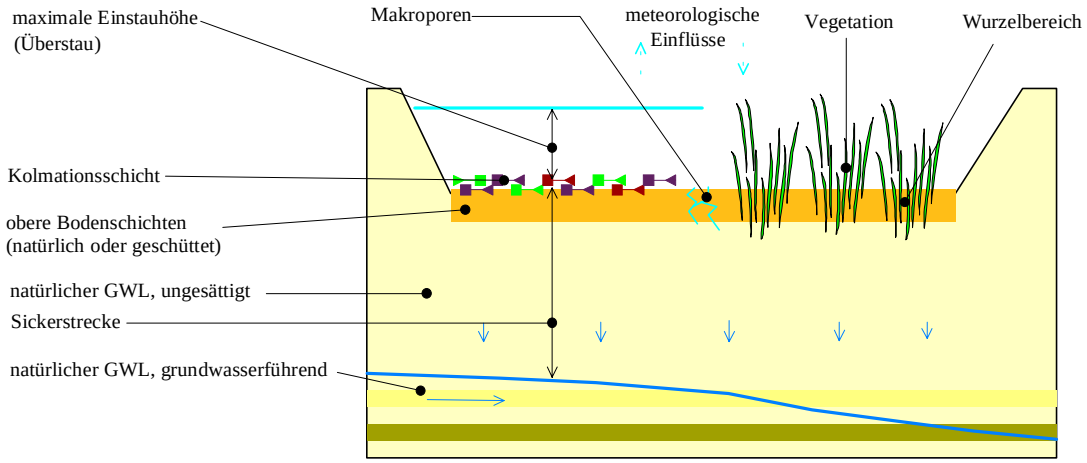

Abb. 2.8: Schema der die Versickerung beeinflussenden Randbedingungen

Die pro Flächeneinheit infiltrierende Wassermenge wird als Sickerrate, Infiltrationsgeschwindigkeit oder Grundwasserneubildung bezeichnet. Hier wird der wassertechnische Begriff *Filtergeschwindigkeit* v_f gewählt, unter dem Aspekt, dass dieses Wasser einen Bodenfilter durchströmt.

$$v_f = \frac{Q_{inf}}{A_F} \tag{2.18}$$

mit

Q_{inf} = infiltrierende Wassermenge (m/h, m/d, m/a oder mm/a)

A_F = Infiltrationsfläche [m^2]

Die Oberfläche der zur Versickerung genutzten Bodenschicht kann

- die natürliche Bodenoberfläche sein oder aus
- ein- oder mehrschichtig künstlich aufgeschütteten Materialien bestehen und zusätzlich
- bepflanzt oder natürlich bewachsen sein.

Die an der Schichtgrenze abfiltrierten groben Partikel des infiltrierten Wassers bilden die sogenannte Kolmationsschicht, die ein zusätzliches Strömungshindernis darstellen kann, aber auch unterschiedlichen biochemischen Auf-, Um- und Abbauvorgängen unterworfen ist. Ist die Infiltrationsfläche vollständig überstaut, bildet dieser Überstau einen Wasserspeicher. Die Höhe des Überstaus erhöht den die Filtergeschwindigkeit mitbestimmenden Druck.

Folgende Wirkfaktoren überlagern sich bei der Bodenpassage:

- ➢ mechanische Zurückhaltung von partikulären Substanzen
- ➢ Sorption von Stoffen an der sich an der Wasser/Boden-Kontaktzone anreichernden Biomasse
- ➢ biochemische Entfernung (unerwünschter) Inhaltstoffe

Die verschiedenen genannten Infiltrationsarten unterscheiden sich vor allem in der Größenordnung der Filtergeschwindigkeit und deren Relation zu Nebeneffekten.

Tab. 2.8: Bereiche von Effekten, die auf die Versickerungsgeschwindigkeit wirken und Filtergeschwindigkeiten verschiedener Versickerungsverfahren

Effekt / Filtergeschwindigkeit	v_f			VWZ[1]
	Richtwerte		m/a	d
Vollständige Versickerung der Niederschlagshöhe (Meteorologischer Dienst der DDR 1988)	700	mm/a	0,7	521
Verdunstung von freier Wasseroberfläche (Kesselverdunstung)	-750	mm/a	-0,75	-487
natürliche Grundwasserneubildung (unbewachsene Sandböden, max.)	250	mm/a	0,25	1.460
Stapelhöhe von Bodenfiltern zur Regenwasserbehandlung (v_f) nach BRUNNER (1998)	40	m/a	40	9,1
Grundwasseranreicherung mit niedriger Leistung	0,5	m/d	182,5	2,0
(schnelle) Langsamsandfilter mit Oberflächenregenerierung (MENSCHEL et al. 1999, Prowa 1989)	10	m/d	3.650	0,10
Schnellfilter in der Wasseraufbereitung (KITTNER et al. 1975)	15	m/h	131.400	0,003
Mittlere theoretische Verweilzeit in einem Überstauraum von 1 Meter				

Die Tab. 2.1 zeigt, dass bei niedrigen Filtergeschwindigkeiten meteorologische Faktoren großen Einfluss haben. Während biochemische Prozesse im Überstauraum sich bei naturnahen Verfahren erheblich auf die Wasserbeschaffenheit auswirken können, nimmt deren Einfluss mit höheren Filtergeschwindigkeiten ab. So können aus dem Wasser abfiltrierte organische Partikel bei hohen Filtergeschwindigkeiten nicht mehr in den anfallenden Mengen abgebaut werden und bilden dann die strömungsbehindernde Kolmationsschicht. Das dem Grundwasser zugeführte Infiltrat wird mit diesem abgeführt. Bei punktuell hohen Infiltrationsmengen kann das horizontale Strömungsvermögen nicht ausreichen. Das führt zum Ansteigen des Grundwasserspiegels bis zur Geländeoberfläche. Bei begrenztem horizontalen Abführvermögen des anstehenden Grundwasserleiters, wird dann eine hydrogeologische Modellierung der Grundwasserströmungsverhältnisse erforderlich.

Das allgemeine Modellkonzept für die Aerationszone berücksichtigt 5 Phasen: Feststoffmatrix, immobiles Wasser, mobiles Wasser, immobile Luft und mobile Luft.

Variabel gesättigter Wasserfluss wird unter Annahme der Gültigkeit der Darcy-Gleichung mit der Richards-Gleichung (BUSCH et al.1993, Gl.(2.19)) beschrieben, die lautet:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(k(\Theta)\frac{\partial h}{\partial t}\right) = c\frac{\partial h}{\partial t} - w_0 \qquad (2.19)$$

mit

z	=	vertikale Wegkoordinate
Θ	=	Wassersättigung
h	=	Kapillardruckhöhe
$\psi = -h$	=	Saugspannung
$k(\Theta)$	=	Durchlässigkeitskoeffizient als Funktion der Wassersättigung
c	=	kapillare Speicherkapazität

Der charakteristische Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt (Wassersättigung) und der Energie der Wasserbindung ψ (-h) stellt die wichtigste hydraulische Eigenschaft von Böden dar, und wird Saugspannungs-Sättigungs-Kurve $\Theta(\psi)$, auch pF-WG-Kurve genannt. Dabei wird unter pF der dekadische Logarithmus der Saugspannung (-h, Tension) in cm Wassersäule verstanden.

Die teilweise Wassersättigung des Bodens ist der übliche Zustand bei der Versickerung. Diese ist abhängig vom Durchmesser der leitenden Poren. Die Entwässerung eines Teils der Poren vermindert deshalb die Wassersättigung. Die weitesten Poren haben bei der Wassersättigung den größten Anteil. Da sie zuerst entwässert werden, sinkt die Wasserleitfähigkeit bei Beginn der Entwässerung besonders stark. Vertikale Wasserbewegungen verlaufen entlang dieses Potentialgefälles. Bei einem vorgegebenen Potentialgefälle hängt die Geschwindigkeit der Wasserbewegung von der ebenfalls sättigungsabhängigen

hydraulischen Leitfähigkeit oder auch Durchlässigkeitskoeffizient k(Θ) ab. Diese Funktionen sind darüber hinaus Hysterese, d.h. Be- und Entwässerungsfunktionen verlaufen unterschiedlich.

Der Durchlässigkeitskoeffizient als eine Funktion der Wassersättigung erreicht bei vollständiger Sättigung den bekannten k_f-Wert. Für nichtbindige Erdstoffe lässt sich dieser aus der Kornverteilungskurve abschätzen.

Die Proportionalität zwischen Durchfluß und Potentialgefälle ist in dem Darcy-Bereich (entspricht laminaren Fließverhältnissen) gegeben. Im prälinearen Bereich (bindige Erdstoffe, niedrige Potentialgefälle) führen Haftkräfte zur nichtlinearen Abhängigkeit und im sogenannten postlinearen Bereich werden Trägheitskräfte wirksam, die die turbulente Strömung charakterisieren.

Die Infiltration von Niederschlagswasser kann bei einem Niederschlagsereignis auch in verschiedene Phasen eingeteilt werden (Abb. 2.9).

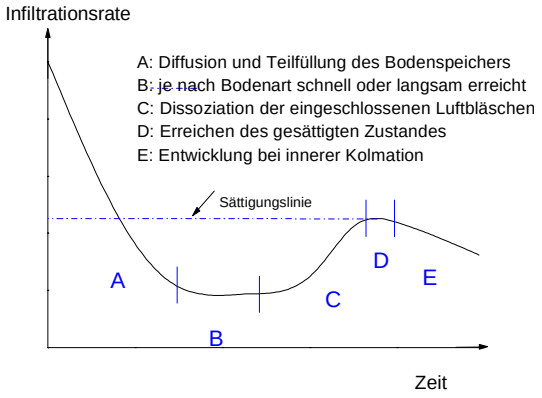

Abb. 2.9: Phasen bei der Versickerung während eines Niederschlagsereignisses

Während der Phase A wird die Versickerung im wesentlichen von der Diffusion und der Teilfüllung des Bodenspeichers beeinflusst. Die Phase B kann in Abhängigkeit von der Bodenart schon nach wenigen Minuten oder aber erst Stunden erreicht werden. Der Boden ist hier noch nicht gesättigt, sondern befindet sich in einem Stadium zwischen Feldkapazität und Sättigung. Erst während Phase C dissoziieren die eingeschlossenen Luftbläschen und geben einen größeren Querschnitt für den Wassertransport frei. In Phase D ist der gesättigte Zustand erreicht. Die Infiltrationsrate entspricht nun der hydraulischen Leitfähigkeit. Phase E spiegelt die Entwicklung wieder, die durch innere Kolmation, zum Beispiel durch mikrobielles Wachstum, entstehen kann und zum Rückgang der Durchlässigkeit beiträgt (HARMS 1994).

Unter Beachtung der angestrebten möglichst hohen Leistungsfähigkeit von Versickerungsanlagen ist jedoch der für die regionale Wassermengenbilanzierung erforderliche Aufwand für die Parameterbestimmung nicht gerechtfertigt.

In Tab. 2.9 sind die wesentlichen, die Infiltrationsleistung (als mittlere Filtergeschwindigkeit v_f) bestimmenden Effekte, zusammengestellt. Die obere Leistungsgrenze der Infiltrationsverfahren wird im Bereich der gesättigten Strömung erreicht, wobei mit zunehmender Belastung durch Schwebstoffe die Durchströmung einer Kolmationsschicht an Bedeutung gewinnt.

Unter diesen Gesichtspunkten sollte die hydraulische Leistungsfähigkeit natürlicher Böden an Hand ihrer gesättigten Durchlässigkeit und der zu erwartenden Kolmation beurteilt werden.

Vor allem bei naturnahen und anderen niedrigbelasteten Verfahren dominieren ungesättigte Strömungsverfahren die Sickerleistung. Meteorologische Einflüsse liegen in der gleichen Größenordnung wie die mittlere Infiltrationsgeschwindigkeit. Die Berechnung der Grundwasserneubildung, auch bei zusätzlicher Bewässerung, stellt ein aufwendiges Problem dar. Neben den unterschiedlichen Saugspannungs-Sättigungs-Charakteristiken der vorkommenden Böden sind Evaporation und Versickerung durch Makroporen (präferentieller Fluss) zu berücksichtigen. Methoden zur Vorhersage der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit und deren Grenzen stellte u.a. DURNER (1991) vor.

Tab. 2.9: Dominierende Einflüsse auf die Infiltrationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Verfahren

Infiltrationsverfahren	v_f	Sättigung	Evaporation/ Niederschlag	Kolmation	Infiltrationsflächen
	Richtwerte				
natürliche Grundwasserneubildung	250 mm/a	u	groß	unbedeutend	natürliche Böden und Biotope
Bodenfilter zur Regenwasserbehandlung	40 m/a	u / g	abnehmend	zunehmend	natürliche gut durchlässige Böden, aufgebrachte Filtersandschichten, bewachsen und unbewachsen
Grundwasseranreicherung mit niedriger Leistung	0,5 m/d	u / g			
(schnelle) Langsamsandfilter mit Oberflächenregenerierung	10 m/d	g	unbedeutend	verfahrensbestimmend	
Schnellfilter in der Wasseraufbereitung	15 m/h	g	keine		Filtersande
u-ungesättigte, g-gesättigte Vertikalströmung					

Der präferentielle Fluss stellt eine nichtkalkulierbare Störgröße dar. Durch den schnellen Fluss entlang von eng begrenzten Fließbahnen können sogar Schadstoffe in größere Tiefen gelangen. SCHWARZ & KAUPENJOHANN (2001) wiesen derartige Effekte mittels Farbstofftracern nach. Auch die durchgeführten Versuche zur ungesättigten Infiltration wiesen auf ungleichmäßige Strömung hin. Die Schadstoffverlagerung in der ungesättigten Zone ist praktisch nicht kalkulierbar.

2.2.3.2 Grundlagen für die Bestimmung der hydraulischen Leistungsfähigkeit von Sickeranlagen

In erster Näherung ist die gesättigte vertikale Sickergeschwindigkeit gleich dem Durchlässigkeitsbeiwert k_f. Gl.(2.20). Dabei wird eine Strömung im Darcy-Bereich vorausgesetzt und der Einfluss des Überstaupotentials, sowie möglicher Unter- oder Überdruck der Bodenluft unterhalb der gesättigten Zone vernachlässigt.

$$v_{f,max} \approx k_f \qquad (2.20)$$

Eine Grobklassifizierung bietet die DIN 18196, *Bodenklassifikation für bautechnische Zwecke*. Die Bemessungshinweise für Regenwasserversickerungsanlagen (u.a. BRUNNER 1998, Anonymus 6) stützen sich im wesentlichen auf die aus der Kornverteilungskurve bestimmte hydraulischen Durchlässigkeit.

Die einzelnen Bemessungsrichtlinien berücksichtigen diese Einflüsse mit unterschiedlichen Sicherheitsabschlägen (z.B. $k_f/2$). Darüber hinaus klassifiziert die RAS-Ew (/Anonymus 6/) die Filtermaterialien nach dem k_f-Wert in

geeignet	k_f =	$5 \cdot 10^{-4}$	... $3 \cdot 10^{-2}$	m/s	> 43	m/d
bedingt geeignet	k_f =	$1 \cdot 10^{-5}$	... $5 \cdot 10^{-5}$	m/s	> 4,3	m/d
ungeeignet	k_f =	$< 1 \cdot 10^{-5}$		m/s	< 0,9	m/d

und gibt dafür charakteristische Sieblinien an. BRUNNER (1998) empfiehlt eine Kornverteilung in den Grenzen von 0,1 bis 1 mm (d_{10}, d_{90}).

Im Zusammenhang mit der meist vorgesehenen Bepflanzung und der Kolmation kann die aus dem k_f-Wert abgeleitete Filtergeschwindigkeit nur als Obergrenze angesehen werden. Bei der Anordnung verschiedener Filterschichten sollte die geringst durchlässigste Schicht für die Bestimmung der oberen Leistungsgrenze eingesetzt werden.

Die Durchlässigkeitskoeffizienten k_f von Filtersanden und -kiesen können nach Beyer oder Hazen aus den Kornverteilungskurven berechnet werden. Natürliche Materialien mit hoher Ungleichförmigkeit und

bindigen Anteilen lassen sich damit nur ungenau bewerten. Die Durchlässigkeiten können alternativ auch experimentell nach DIN 18130-1 ermittelt werden.

Unter Siebwirkung wird im folgenden das mechanische Festhalten eines Teilchens in einer Porenverengung auf Grund der Teilchengröße verstanden.

Zusätzlich können physikalische und chemische Bindungskräfte mitwirken. Sie werden bei der Beschreibung des mechanischen Siebprozesses aber weitgehend vernachlässigt.

Wenn ein Teilchen eine Porenverengung (Siebebene) passiert, entscheidet

- das Größenverhältnis von Teilchen und Sieböffnung,
- die Form von Teilchen und Sieböffnung,
- und ihre Orientierung zueinander

über

- Passieren der Siebebene oder
- Zurückhalten auf der Siebebene (Absieben).

Bei erheblichen Größenunterschieden ist die Entscheidung klar und eine Unterteilung in absiebbare und nicht absiebbare Stoffe relativ einfach möglich.

LÖFFLER (1969) beschrieb die Konzentration abgesiebter Teilchen in den oberen Schichten von Sandfiltern durch zwei Exponentialfunktionen. Durch das Anlagern eines Teilchens in einer Porenverengung wird die Porengrößenverteilung verändert, was über verringerte Durchgangswahrscheinlichkeiten zu einer Erhöhung der Wirksamkeit der oberen Siebebenen führt. Auf der obersten Siebebene kann auch ein Filterkuchen als Sekundärfilter abgeschieden werden.

Insbesondere aus der Beobachtung der Filterhydraulik leitete LÖFFLER (1969) zwei Phasen ab:

- Die ***Invasionsphase***, bei der die oberen Siebebenen bis zur merklichen Veränderung ihres Siebverhaltens mit abgesiebten Stoffen beladen werden und
- die ***Kolmationsphase***, bei der die beladene Schicht als Sekundärfilter auf den oberen Siebebenen wächst.

Tab. 2.10: Symbole für hydraulische Berechnungen

Größe	Einh.	Bedeutung
f_L, f_o	1	Korrekturfaktoren für Porenlänge und Kornform
n_P	1	spezifisches Porenvolumen des Sandes
H	m	durchgeflossene Wassermenge, auf die Fläche bezogen
H_K	m	Kolmationspunkt
v_f	m/d	Filtergeschwindigkeit
d_w	mm	wirksamer Korndurchmesser des Filtermaterials
d_s	mm	Siebdurchmesser, Maschenweite
γ	h/mm	Kolmationsbeiwert
ν_T		dynamische Viskosität bei der Temperatur T

Der Filterwiderstand unverschmutzter Sandfilter berechnet sich unter Zugrundelegung laminarer Strömungsverhältnisse nach MAECKELBURG (1978):

$$h_f = 72 \cdot \frac{\nu}{g} \cdot \frac{f_L^2 (1 - n_P)^2}{f_O^2 \cdot n_P^3} \frac{v_f \cdot L}{d_w^2} \tag{2.21}$$

Unter Berücksichtigung der dynamischen Viskosität bei 10°C und der Erdbeschleunigung ergibt sich:

$$h_f = 2{,}65 \cdot 10^{-3} \frac{mm^2 \cdot m}{m \cdot m/h} \cdot \frac{\nu_T}{\nu_{10°C}} \frac{f_L^2 (1 - n_P)^2}{f_O^2 \cdot n_P^3} \frac{v_f \cdot L}{d_w^2} \tag{2.22}$$

Die Viskositätsunterschiede bei abweichenden Temperaturen sind zu berücksichtigen. Für Langsamfilter kann ein Porenvolumen von 0,3 und für Schnellfilter mit gleichförmigem Filtersand ein Porenvolumen von 0,4 und den Grundwasserleiter von 0,35 geschätzt werden.

Die durchgeflossene Wassermenge berechnet sich aus dem Integral der Filtergeschwindigkeit nach der Zeit:

$$H(t) = \int_0^t v_f \, dt \tag{2.23}$$

Im einfachsten Fall bei konstanter Filtergeschwindigkeit gilt:

$$H(t) = v_f \cdot t \tag{2.24}$$

Während der **Invasionsphase** werden hauptsächlich die obersten Siebebenen verstopft. Mit dem Verstopfen eines Porenkanals wird dieser bis auf einen geringen Rest nicht mehr durchströmt; eine zweimalige Verstopfung eines Kanals ist in der Anfangsphase sehr unwahrscheinlich. Die zunehmende Ablagerung von abgesiebten Stoffen ähnelt der Reduzierung des freien Strömungsquerschnittes.

Unter laminaren Strömungsverhältnissen und konstantem Druckverlust (Filterwiderstand) sollte die Filtergeschwindigkeit mit zunehmender Verschmutzung abnehmen, was experimentell bestätigt wurde (s. Abb. 2.10).

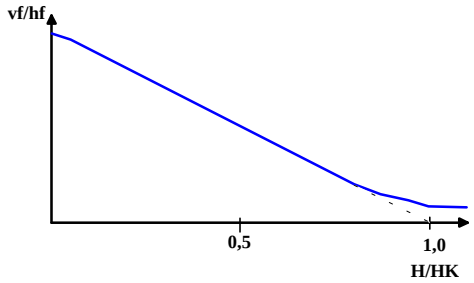

Abb. 2.10: Invasionsphase

Die stetige Abnahme des Strömungsquerschnittes entspricht auch dem linearen Abnehmen des Quotienten v_F/h_F in Abhängigkeit der durchflossenen Wassermenge H Gl.(2.25) mit einer bestimmten Konzentration verstopfender Partikel.

$$\frac{v_f}{h_f} = \frac{v_{f0}}{h_{f0}} \cdot \frac{(H_K - H)}{H_K} = \frac{v_{f0}}{h_{f0}} \cdot \left(1 - \frac{H}{H_K}\right) \tag{2.25}$$

Diese aus Beobachtungen entwickelte Beziehung gilt annähernd für:

- den laminaren Strömungsbereich,
- Siebzone < Filterschicht,
- bis H/H_K < 0,8 und
- konstante Temperatur.

Die theoretisch vollständige Verstopfung ist nicht möglich. Bei einer mehr als 80%-igen Einengung des Strömungsquerschnittes geht die Invasionsphase in die Kolmationsphase über. Die bei verschiedenen Filterschichten ermittelten H_K sind etwa gleich. Der Anfangswiderstand des Filters berechnet sich auch aus dem k_f-Wert.

$$v_f = k_f \cdot \frac{h_f}{L} \tag{2.26}$$

Im Versuch können zur Ermittlung der Parameter anfangs auch sehr hohe Filtergeschwindigkeiten zugelassen werden. Das gezeigte Verhalten wird durch turbulente Strömung nur vor Einsetzen der Kolmation verfälscht. Temperaturschwankungen während der Laufzeit müssen über die Viskosität berücksichtigt werden.

Aus der Überlegung, dass bei $H=H_K$ der gesamte Strömungsquerschnitt theoretisch mit abgesiebten Stoffen belegt ist, kann man eine Konzentration absiebbarer Partikel definieren. Diese Größe charakterisiert die Konzentration verstopfender Querschnittsfläche in der Suspension.

$$n_P \cdot A_F = H_K \cdot A_F \cdot c_{Sieb}(d_S) \tag{2.27}$$

$$c_{Sieb}(d_S) = \frac{n_P}{H_K} \quad \left[\frac{m^2}{m^3} = m^{-1}\right] \tag{2.28}$$

Die Konzentration c_{sieb} ist natürlich von dem jeweiligen Siebdurchmesser abhängig. Aus einer Reihe von Versuchen lässt sich eine entsprechende Siebkurve als Verteilungsfunktion konstruieren.

Verwendet man zur Bestimmung des Kolmationspunktes die Filteranordnung nach LÖFFLER (1969), mit der man das Ablauf-Zeit-Verhalten bei konstantem Überstau (=Schichtlänge) bestimmt, kann die für die Suspensionsfiltration charakteristische Eindringtiefe aus dem Filterwiderstands-Schichtlänge-Verhalten abgelesen und der Parameter H_K nach folgender Gl.(2.29) ermittelt werden:

$$v_f = v_{f0} \cdot \exp\left(-\frac{v_{f0}}{H_K}\right) \tag{2.29}$$

Diese von LÖFFLER (1969) angegebene Beziehung kann direkt aus der Bestimmungsgleichung der Invasionsphase abgeleitet werden.

Bei einer Trennung der Siebzone L_{SB} von der gesamten Filterlänge L ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{h_f}{v_f} = \frac{L_{SB}}{k_f \cdot \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)} + \frac{L - L_{SB}}{k_f} = \frac{1}{k_f} \cdot \left(\frac{L_{SB}}{\left(1 - \frac{H}{H_K}\right)} + L - L_{SB}\right) \tag{2.30}$$

Die über die Hydraulik berechneten L_{SB} sind meist größer als die visuell oder aus den Filterdruckdiagrammen ermittelten Eindringtiefen. Gl.(2.30) kann vereinfacht werden:

$$\frac{h_f}{v_f} = A + \frac{B}{1 - H/H_K} \tag{2.31}$$

mit

$$A \approx \frac{L - L_{SB}}{k_f} \tag{2.32}$$

und

$$B \approx \frac{L_{SB}}{k_f} \tag{2.33}$$

sowie $H < 0{,}8\ H_K$

Da in den seltensten Fällen die Invasionsphase die Filterlaufzeit begrenzt, ist diese Gleichung nur in Sonderfällen anzuwenden.

Beim Übergang in die **Kolmationsphase** bildet sich ein Sekundärfilter in den oberen Siebebenen. Dieser kann oberhalb der obersten Siebebene als ein Filterkuchen erscheinen, aber auch in die folgenden Siebebenen hineinreichen.

Die abgesiebten Teilchen bilden ein neues Sieb. Durch Mehrfachverstopfungen von Porenkanälen wächst der Filterkuchen senkrecht zu den Siebebenen. Der Zusammensetzung des Wassers und des Korngerüstes entsprechend hat dieser Sekundärfilter eine niedrigere Durchlässigkeit als das ursprüngliche Filtermaterial. Bei einem inkompressiblen Filterkuchen wächst dessen Schichtlänge und damit der spezifische Filterwiderstand h_f/v_f proportional mit der behandelten Wassermenge (Abb. 2.11).

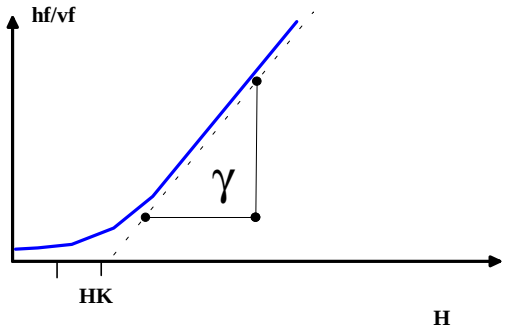

Abb. 2.11: Kolmationsphase

Es gilt dementsprechend:

$$\frac{h_f}{v_f} = \frac{h_{f0}}{v_{f0}} + \gamma \cdot (H - H_K) \qquad (2.34)$$

mit

$H > 1{,}2\ H_K$

Die die Kolmation beschreibenden Größen sind allgemein nicht aus der Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe oder der Trübung berechenbar. Die objektspezifischen Zusammenhänge zwischen der Beschaffenheit des zu infiltrierenden Wassers und der Kolmationsentwicklung sind durch Versuche aufzuklären.

Der Kolmationsbeiwert γ setzt sich aus der Konzentration kolmatierender Stoffe und der Durchlässigkeit des gebildeten Sekundärfilters zusammen. Deshalb schwanken die praktisch ermittelten Werte auch sehr stark. Viele technische Anwendungen werden in der Kolmationsphase begrenzt. Dabei werden rasch nicht mehr akzeptable Filterwiderstände erreicht, so dass auch hier der Kolmationspunkt H_K die wichtigste Größe darstellt.

Aus zuverlässigen Wertepaaren (h_f/v_f ,H) von Siebprozessen können prinzipiell über graphische oder numerische Auswertungsverfahren die den Siebprozess beschreibenden Größen ermittelt werden.

3 Entwicklung der experimentellen Methodik

3.1 Untersuchungsparameter für die chemische Analytik

3.1.1 Konventionelle Parameterliste

Das Untersuchungsprogramm orientiert sich an dem möglichen Gefährdungspotential. Das Maximalprogramm enthält zunächst alle für die Beurteilung von Trinkwasser reglementierten Parameter der Trinkwasserverordnung. Es kann zwischen Wasser- und Feststoffuntersuchungen unterschieden werden. Zu den Wässern zählen:

- Niederschlag,
- Straßenoberflächenwasser,
- Kehrgutsuspensionen,
- Prozesswässer von Behandlungsversuchen.

Zu den Feststoffen zählen:

- Kehrgut und dessen Fraktionen (Feinkorn-, Absetzbare Anteile...),
- Boden und Lockergestein des Versickerungspfades

Tab. 3.1: Auflistung relevanter Parameter für Wasser- und Feststoffuntersuchungen mit Grenzwerten der Trinkwasserverordnung (TVO)

Parameter	Grenzwert TVO[1]	Einheit	Wasser	Feststoffe
allgemeine Parameter				
pH	1		X	
Elektrische Leitfähigkeit	2500 bei 20 °C	µS/cm	X	
Trübung		NTU	X	
Säureverbrauch $K_{S4,3}$		mmol/L	X	
Trockensubstanz TS		%		X
Glühverlust GV		%		X
absetzbare Stoffe		mg/L	X	
Partikelgrößenanalyse			(X)	X
abfiltrierbare Stoffe		mg/L	X	
Hauptionen				Elementar-analyse und / oder Eluate und / oder Königswasserauf schluss
Natrium	200	mg/L	X	
Calcium	(400)	mg/L	X	
Magnesium	50 (120)	mg/L	X	
Kalium		mg/L	X	
Ammonium	0,5 (30)	mg/L	X	
Eisen	0,2 (0,5)	mg/L	X	
Mangan	0,05 (0,20)	mg/L	X	
Chlorid	250	mg/L	X	
Hydrogenkarbonat		mmol/L	X	
Sulfat	240 (500)	mg/L	X	
Nitrat	50	mg/L	X	
Nitrit		mg/L	X	

Parameter	Grenzwert TVO[1]	Einheit	Wasser	Feststoffe
Schwermetalle und Spurenelemente				Elementar-analyse und / oder Eluate und / oder Königswasserauf schluss
Antimon	0,005	mg/L	X	
Arsen	0,010	mg/L	X	
Blei	0,040	mg/L	X	
Cadmium	0,005	mg/L	X	
Kupfer	2	mg/L	X	
Nickel	0,020	mg/L	X	
Bor	1	mg/L	X	
Chrom	0,050	mg/L	X	
Cyanid	0,050	mg/L	X	
Quecksilber	0,001	mg/L	X	
Selen	0,010	mg/L	X	
Platinmetalle			(X)	
Organische Stoffe				
TOC			X	X
DOC			X	
Oxidierbarkeit	5		X	
PAK-(Summe Benzo-(b)-fluoranthen, Benzo-(k)-fluoranthen, Benzo-(ghi)-perylen, Indeno-(1,2,3-cd)-pyren)	0,0001		X	X
Benzo-(a)-pyren	0,00001		X	X
Benzol, BTEX	0,001		X	X
Mineralölkohlenwasserstoffe, ggf. fraktioniert			X	X
MtBE und Metabolite			X	X
PSM und Biozide	0,00003 (0,0001)		X	X
1,2-Dichlorethan	0,003		X	X
Tetrachlorethen, Trichlorethen	0,01		X	X
Trihalogenmethane	0,05		X	X
AOX, AOS			X	X

Repräsentative Untersuchungen müssen sich über mehrere Jahre erstrecken und sind damit sehr zeitaufwendig und damit kostenintensiv. Aus dieser Liste sind die für den jeweiligen Standort wesentlichen Parameter auszuwählen. Die Preise für Analyse der üblichen Kat- und Anionen liegen um 40 ... 80 DM, Spurenelemente bei 40 DM je Element und organische Spurenanalytik beginnt ab 100 DM. Dabei werden jeweils typische Vertreter sehr umfangreicher Stoffgruppen (z.B. 9 Einzelverbindungen aus der Summe von PAK) oder Summenparameter bestimmt.

Gegebenenfalls sind dieser Liste (Tab. 3.1) weitere Parameter hinzuzufügen. Die natürliche Hintergrundbelastung ist aus Grund- und Oberflächenwasser, sowie Bodenproben zu bestimmen. Auf dieser Grundlage wird anschließend das Untersuchungsprogramm auf die wesentlichen Parameter reduziert.

Mit diesen z.T. sehr aufwendigen Analysenverfahren lassen sich dennoch nicht die Eigenschaften des Straßenoberflächenwassers bei der Behandlung und Entsorgung erfassen. Auch mit einer vollständigen Auflistung aller Bestandteile und Isomere kann längst noch kein technisches Behandlungsverfahren ermittelt werden. Aus diesem Grund wird ein alternatives Untersuchungsprogramm vorgeschlagen, mit dem diese Defizite ausgeglichen werden können.

3.1.2 Ergänzendes Untersuchungsprogramm zur Bewertung von Behandlungseffekten organischer Stoffe

3.1.2.1 Konzept

Das analytische Untersuchungsprogramm ist sehr umfangreich und damit auch kostenintensiv. Die jeweiligen Analysenergebnisse repräsentieren nur einen kleinen Teil des zu bewertenden Stoffkontinuums

organischer Stoffe. Es werden deshalb folgende Eigenschaften vieler kritischer organischer Stoffe zusätzlich analytisch bewertet:

Viele dieser Stoffe sind unpolar und reichern sich in organischen Lösungsmitteln, aber auch Biomasse an.

Doppelbindungen, aromatische Strukturen und Heteroatome absorbieren elektromagnetische Wellen, hauptsächlich im UV-Bereich.

Auf dieser Basis wurden ergänzende analytische Methoden entwickelt, mit denen die organischen Stoffe nach ihrer Unpolarität aufgetrennt und an Hand ihrer UV-Spektren detektiert werden.

3.1.2.2 Messung und Interpretation von UV/VIS-Spektren

Die Messung der UV/VIS-Spektren erfolgt mittels entsprechender Spektralkolorimeter oder -fotometer (z.B. CADAS 100 der Fa. DrLange). Mit Quarzküvetten kann das Spektrum zwischen 200 und 800 nm aufgenommen werden. Vorgeschlagen wird ein Messintervall von je 1 nm und elektronischer Datenerfassung. Da die Linearität zwischen Extinktion und Konzentration nur bis etwa 1,6 cm^{-1} (160 m^{-1}) gewährleistet ist, müssen oft mehrere Verdünnungen angefertigt werden, deren Einzelspektren zu einem repräsentativen Spektrum zusammengerechnet werden. Abb. 3.1 zeigt die Spektren von drei aromatischen Verbindungen. In Stoffgemischen überlagern sich die einzelnen Banden soweit, dass sie sich nicht mehr einzeln identifizieren lassen. Die Nachweisgenauigkeit von sich überlagernden Spektren lässt sich durch Auswertung ihrer Ableitungen nach der Wellenlänge, der sogenannten Derivativ-Spektroskopie (HELLMANN 1994, HELLMANN 1994a), erhöhen. Deshalb werden von den gemessenen Spektren auch die jeweils 1.Ableitungen mit ausgewertet.

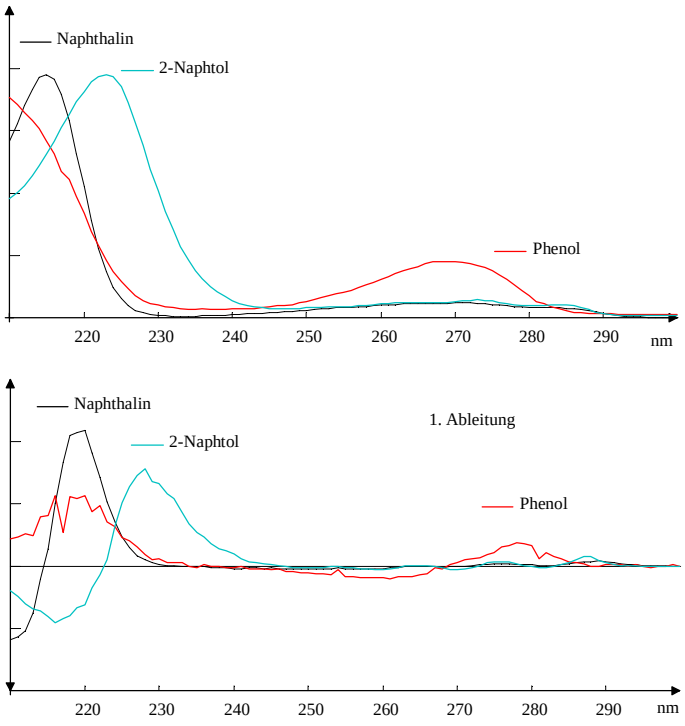

Abb. 3.1: Vergleichsspektren von Aromaten

Hochmolekulare Naturstoffe, wie Lignine und Huminstoffe, enthalten eine Vielzahl von chromophoren (farbige, lichtabsorbierende Molekülbereiche) Gruppen, die sich zu kontinuierlich verlaufenden Spektren überlagern. Abb. 3.1 zeigt die Spektren (und 1.Ableitungen) eines ligninhaltigen Abwassers.

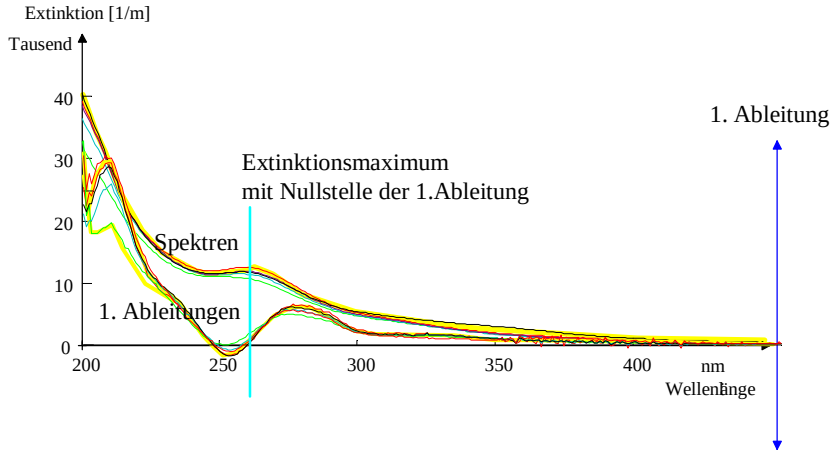

Abb. 3.2: UV-Spektren einer Schwarzlauge (ligninhaltiges Abwasser eines Hanfaufschlusses)

Die strukturbildenden Phenolderivate sind sogar noch als Bande um 260 nm (vgl. mit Abb. 3.1) mit einer Nullstelle der 1. Ableitung zu erkennen.

3.1.2.3 Grundlagen der Konzentrationsbestimmung von Farbstoffen in wässrigen Lösungen durch Extinktionsmessungen

Die Konzentration von lichtabsorbierenden Stoffen in Lösungen wird kolorimetrisch bestimmt. Dabei wird die Schwächung dI eines Lichtstrahles I einer Wellenlänge λ beim Durchgang durch eine Schicht L mit der Konzentration c für verdünnte Lösungen durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben (Autorenkollektiv 1971).

$$\partial I = -\varepsilon_\lambda \cdot c \cdot \partial L \tag{3.1}$$

bzw. integriert vom einfallenden Strahl I_0 zum austretenden Strahl I

$$I = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon_\lambda \cdot c \cdot L) \tag{3.2}$$

Der negative dekadische Logarithmus des Quotienten I/I_0 wird als Extinktion E_L bezeichnet.

$$E_L = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot L \tag{3.3}$$

Im Bereich der Gültigkeit dieses Gesetzes können die Konzentrationen von bekannten lichtabsorbierenden Stoffen über Extinktionsmessungen bestimmt werden. Die spezifische Extinktion eines Wassers bei einer vorgegebenen Wellenlänge wird als Extinktionskoeffizient E_λ angegeben:

$$E_\lambda = \frac{E_L}{L} \tag{3.4}$$

Im Bereich der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes können die Konzentrationen von bekannten lichtabsorbierenden Stoffen über Extinktionsmessungen bestimmt werden. Der spezifische Extinktionskoeffizient ε_λ ist im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes eine von der Wellenlänge λ abhängige Stoffkonstante, die über Extinktionsmessungen von Lösungen definierter Konzentrationen bestimmt wird.

$$\varepsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{c} \left[{m^2}/{mol} \right] \tag{3.5}$$

Bei konzentrierten Lösungen verläuft die Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion nicht mehr linear. In diesem Falle kann man sich mit einer Kalibrationskurve behelfen. Besser ist jedoch die Messung im linearen Bereich mit verdünnten Proben. Um die Extinktions-Konzentrations-Äquivalenz aufrecht zu erhalten, wird die in diesem Bereich gemessene Extinktion wie eine Konzentration weiterbehandelt, d.h. mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert.

Es kann dann der Extinktionskoeffizient direkt als Konzentrationsmaß verwendet werden. Die "Stoffmenge" ergibt sich formal aus dem Produkt *Konzentration * Volumen*:

$$\begin{aligned} &\text{Menge Absorptionseinheiten} && E_{n,\lambda} &&= E_\lambda \cdot V && \tfrac{m^3}{m} = m^2 \\ &\text{Stoffmenge (Objektmenge)} && n &&= c \cdot V && mol = 10^3\,mmol \end{aligned} \tag{3.6}$$

Die Menge an lichtabsorbierenden Einheiten wird in der Dimension m^2 angegeben. Die Umrechnung in Stoffmenge erfolgt über den spezifischen Extinktionskoeffizienten ε_λ.

$$\begin{aligned} c &= \frac{E_\lambda}{\varepsilon_\lambda} \\ n &= \frac{E_{n,\lambda}}{\varepsilon_\lambda} \end{aligned} \tag{3.7}$$

Die geeignete Wellenlänge λ wählt man aus dem Absorptionsspektrum $\varepsilon_\lambda(\lambda)$ des Stoffes, wobei meist die Wellenlänge des Extinktionsmaximums verwendet wird.

3.1.2.4 Bestimmung des Absorptionsmaximums

Abb. 3.1-3 zeigt das Spektrum des Rhodamin B, sowie die erste und zweite Ableitung. Die Färbung beruht auf einer Doppelbande mit einem Absorptionsmaximum bei 554 nm (Nullstelle der 1.Ableitung). Die schwächere Bande um 520 nm erscheint als Schulter. Bei 445 und >600 nm ist die Absorption minimal. Das Maximum stimmt nicht exakt mit den Katalogwert von λ_{max}=543 nm überein.

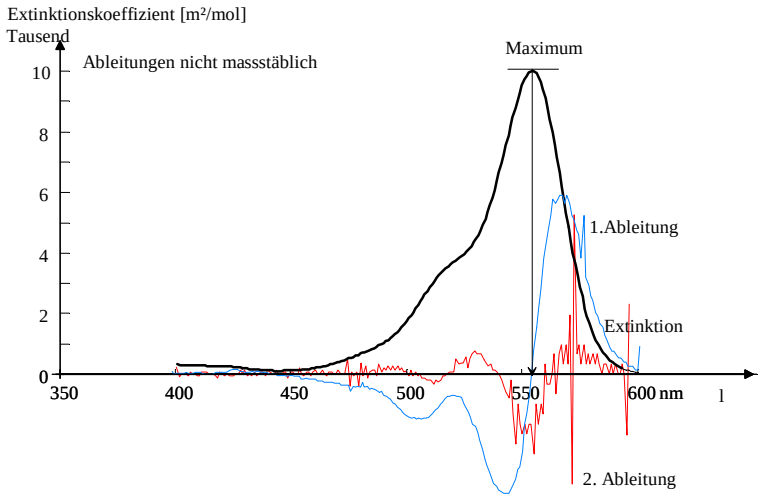

Abb. 3.3: Spektrum des Rhodamin B mit 1. und 2. Ableitung (nicht maßstäblich)

Zur Konzentrationsbestimmung empfiehlt sich die Extinktion bei

λ = 555 nm

zu messen.

3.1.2.5 Auswertung von Spektrenmessungen aus Verdünnungsreihen

Die Extinktionsmessung von konzentrierteren Proben, sollten aus Verdünnungen vorgenommen werden. Abb. 3.1-4 zeigt die Konzentrations-Extinktions-Beziehung für den Farbstoff Rhodamin. Dabei wurde auch der Einfluss von Fremdelektrolyten (s. Dok2000) geprüft.

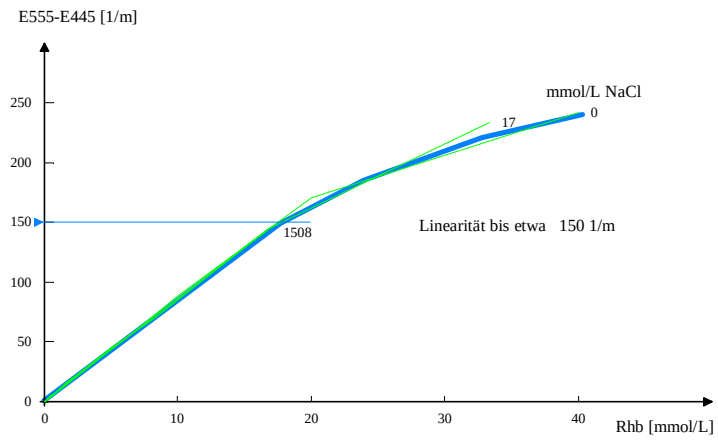

Abb. 3.4: Kalibrationskurve für Rhodamin B (dicke Linie) Die dünnen Linien entsprechen den bei verschiedenen Neutralsalzzusätzen (0...1508 mmol/L NaCl) bestimmten Kalibrationskurven.

Bei der Messung von Spektren liegen meistens einige Bereiche außerhalb des linearen Bereiches, andere an der Nachweisgrenze. Wenn ein Spektrum aus bei verschiedenen Verdünnungen gemessenen Einzelspektren zusammengestellt werden soll, muss die Genauigkeit jeder Einzelmessung bewertet werden. Die im optimalen Messbereich liegenden Werte sind stärker zu wichten, als die am Rande des Messbereiches liegenden. Dazu wurde nachfolgend beschriebenes Verfahren entwickelt:

Die mittlere Extinktion bei jeder Wellenlänge $E_{m,\lambda}$ wird durch gewichtete Mittelwertbildung berechnet.

$$E_{m,\lambda} = \frac{\sum g(E_\lambda) \cdot E_\lambda}{\sum g(E_\lambda)} \tag{3.8}$$

Die Wichtungsfunktion berücksichtigt die Genauigkeit des jeweiligen Messwertes. Dabei wird eine Gauß-Funktion verwendet, die im nichtlinearen Bereich gegen Null strebt und auch kleine Werte gering bewertet.

$$g(E) = \exp\left(-8 \frac{(E - E_0) \cdot (E - E_U)}{(E_o - E_U)^2} \right) \tag{3.9}$$

mit

E_U = 0,1 cm^{-1}

E_O = 1,5 cm^{-1}

Diese Wichtungsfunktion (s. Abb. 3.5) wurde derart gewählt, dass sie an den angegebenen Messbereichsgrenzen den Wert Eins annimmt. Das Maximum erreicht diese Funktion zwischen beiden Grenzen mit dem Wert 7,4.

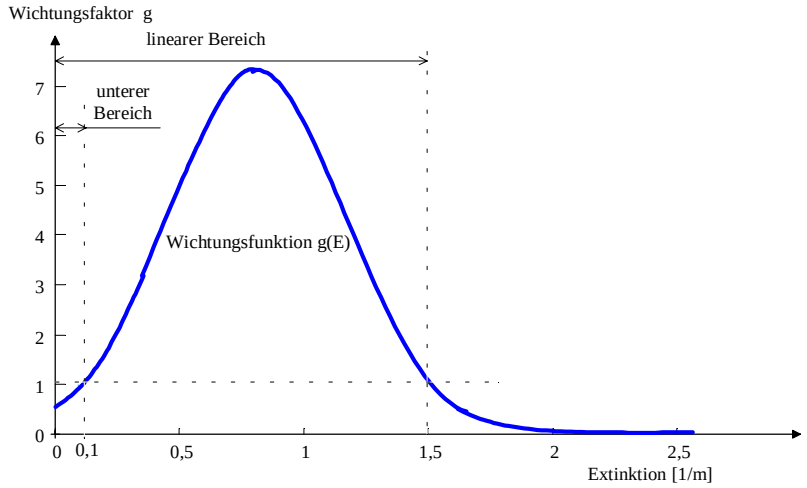

Abb. 3.5: Wichtungsfunktion

Durch diese Wichtung werden auch noch Werte nahe den angegebenen Grenzen berücksichtigt. Die untere Grenze E_U schließt auch noch Werte an der Nachweisgrenze mit ein. Die Genauigkeit der Wichtung wird über eine modifizierte Standardabweichung Gl.(3.10) berechnet.

$$s_{m,\lambda} = \frac{\sum\left(g(E_\lambda)\cdot\left(E_\lambda - E_{m,\lambda}\right)^2\right)}{\sum g(E_\lambda)} \tag{3.10}$$

Dabei wird das Abweichungsquadrat zwischen Messwert und Mittelwert durch Multiplikation mit der Wichtungsfunktion gewichtet. Die Summe dieser gewichteten Abweichungsquadrate normiert man durch Division durch die Summe der verwendeten Gewichte. Dabei muss auf die Berechnung der Freiheitsgrade (Anzahl - 1) verzichtet werden. Ein Fehlerbereich kann allerdings nur dort angegeben werden, wo mindestens zwei Messungen im auswertbaren Bereich liegen. Deshalb ist die berechnete Fehlerangabe u.U. etwas tückisch.

3.1.2.6 Einsatz von Tabellenkalkulationsdateien

Die Auswertung von Spektrenmessungen aus Verdünnungsreihen wird mit den Lotus 1-2-3- und Excel-Dateien UVIS_00.xls durchgeführt. Darin können bis zu 9 Spektrenmessungen in unterschiedlichen Verdünnungen zu einem Gesamtspektrum zusammengeführt (Abb. 3.6) werden.

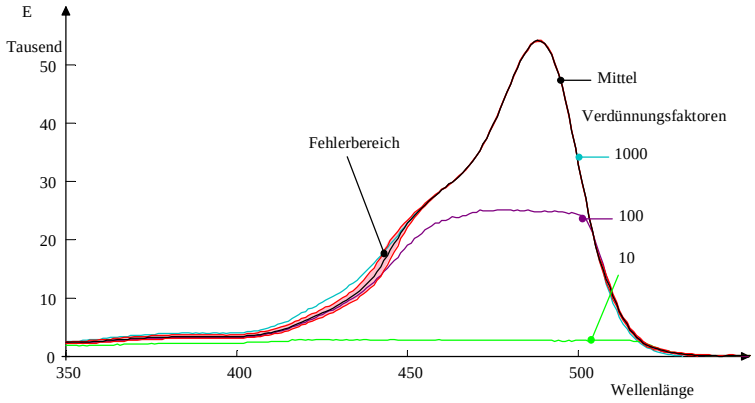

Abb. 3.6: Konstruktion eines Spektrums aus Messungen unterschiedlicher Verdünnung

Über die Makros ^r und ^s werden die Ergebnisse in die vorderen Spalten (B, C), sowie in die Zwischenablage kopiert. Dabei unterscheiden sich die Makros durch deren erzeugte Zwischenablage wie folgt:

^r kopiert nur das Ergebnisspektrum

^s kopiert das Ergebnisspektrum und dessen Standardabweichung

in die Zwischenablage.

Tab. 3.2: Teil des Datenblattes A zur Auswertung (UVIS00.wk3 und UVIS00.xls)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	**Extinktionsmessungen verschiedener Verdünnungen**														
2	Probe n	15.02.2001		**mit ^R wird das Resultat in Spalte B und in die Zwischenablage kopiert**											
3	Aktivkohleisotherme mit Naphtol (2)														
4				Faktor =											
5	*allg. Faktor*			100	*z.B. 100 für 1 cm Küvetten zur Umrechnung in [1/m]*										
6															
7				Verdünnungsstufen:											
8	*Kommentare ->*			z=1	z=10	z=100	*werden mit Faktor=0 nicht berücksichtigt:*								
9			*1*	**1**	**10**	**100**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	*Ergebnisse*		
10	**λ**	Resultat	Fehler	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	Mittel	+-	%
11	200	535	23	3,46	0,526	0,060	3,460	0,447	0,024	2,983	0,334	0,123	535	23	4
12	201	614	23	3,52	0,605	0,068	*hier werden die gemessenen Spektren hineinkopiert*						614	23	4
13	202	663	21	3,56	0,655	0,072							663	21	3
14	203	719	21	3,60	0,712	0,078							719	21	3
15	204	784	17	3,64	0,778	0,083							784	17	2

Spalten M und N werden durch die Makro's als Werte in B und C kopiert (+ Zwischenablage)

Die Berechnungsformeln sollten nicht verändert werden. Blatt C enthält eine Grafik mit Einzelspektren, dem Fehlerbereich (± Standardabweichung und Hinweisen, wenn keines der Spektren im optimalen Messbereich lag.

3.1.2.7 Auswertungsalgorithmus zur Konzentrationsbestimmung aus sich überlagernden Banden

Die Spektren von Stoffgemischen aus n-Komponenten setzen sich im Bereich der Gültigkeit des Lambert Beerschen Gesetzes additiv aus den n Einzelspektren zusammen.

$$E(\lambda) = \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot \varepsilon_i(\lambda) \tag{3.11}$$

Werden die Einzelspektren für diskrete Wellenlängen angegeben, dann nehmen die molaren Extinktionsfunktionen $\varepsilon_i(\lambda)$ und die resultierende Spektrenfunktion $E(\lambda)$ die Form von Vektoren an.

$$\vec{E} = \left(\vec{\varepsilon}_1, \vec{\varepsilon}_2, \ldots, \vec{\varepsilon}_n\right) \times \vec{c} \tag{3.12}$$

Ist die sich aus den stoffspezifischen Spektren(spalten)vektoren bestehende Koeffizientenmatrix bekannt, lassen sich die im Spaltenvektor der Konzentrationen zusammengefassten Bestandteile durch Lösung des Gleichungssystems, das die Invertierung der Koeffizientenmatrix bedeutet, aus dem Summenspektrum berechnen. Voraussetzung ist allerdings, dass nur so viele Extinktionsmesswerte wie Komponenten vorliegen (quadratische Koeffizientenmatrix). Meist ist allerdings die Anzahl der Extinktionsmessungen wesentlich größer, als die aus den Spektren *herauszufilternden* Stoffe. Zur Lösung dieses Überbestimmten und teilweise in sich widersprüchlichen Gleichungssystems wird deshalb die Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingesetzt.

Spaltenvektor der Konzentration	$\vec{c}$	=	$(c_1,\ldots,c_k,\ldots,c_n)^T$
Spaltenvektor der Extinktionskoeff.	$\vec{E}$	=	$(q_{\lambda 1},\ldots,q_{\lambda},\ldots,q_{\lambda m})^T$
Koeffizientenmatrix der spez.Ext.koeff.	G	=	$\left(\overrightarrow{\varepsilon(1)},\ldots,\overrightarrow{\varepsilon(k)},\ldots,\overrightarrow{\varepsilon(n)}\right)$

Die Koeffizientenmatrix **G** enthält m Zeilen (Messwellenlängen der Spektren) und n Spalten (Komponenten).

$$\vec{E} = G \times \vec{c} \tag{3.13}$$

Das Minimum für die Summe der Fehlerquadrate entspricht der Gl.(3.14).

$$G \times G^T \times \vec{c} = G^T \times \vec{E} \tag{3.14}$$

Die Lösung des Gleichungssystems nach Gl.(3.15)

$$\vec{c} = \left[G \times G^T\right]^{-1} \times G^T \times \vec{E} \tag{3.15}$$

entspricht einer linearen Mehrfachregression, bei der die berechneten Koeffizienten die Konzentrationen repräsentieren. Darüber hinaus werden dabei die Vertrauensintervalle für die ermittelten Konzentrationen erhalten. Als zusätzliche Ansatzfunktionen werden die Werte der 1. Ableitung verwendet.

Für die Auswertung wurden Lotus 1-2-3 Arbeitsblätter (Tab. 3.3) entwickelt. Das Anwendungsbeispiel zeigt die Auswertung eines mit Uranin und Rhodamin B angefärbten Leitungswassers. Neben den beiden Farbstoffspektren wird ein Hintergrundspektrum angegeben, welches in diesem Spektralbereich durch eine einfache Exponenentialfunktion dargestellt wird.

Tab. 3.3: Arbeitsblatt Lotus 1-2-3 (Ausschnitt)

Farbspektrenauswertung							
400(1nm)600nm							
^R einzelne Regression und Ergebnisse in Zwischenablage							
	wählen der einzelnen Standardspektren (Nr.) und Anzahl der Vergleichsspektren						
	Faktor=	10	*Faktor für die Bewertung der 1. Ableitung*				
	Anzahl						
1	E *(intern)*	*Die Nummern rufen das jeweilige Standardspektrum auf.*					
Spkt.Nr.	3 = *Anzahl*	1	2	5	0	0 = *kein Standard*	
Ergebnis:	0,668	0,703	0,932	124,451	0,000	*mmol/L*	R^2
Fehler:	53,474	0,002	0,001	9,562	0,000	*mmol/L*	0,9995
Lambda	Spektrum	Uranin	Rhodamin B	Hintergrund	0	0	Rechenspkt.
400	561,29	337,7	270,3	1,0	0,0	0,0	614,6
401	563,76	340,4	269,8	1,0	0,0	0,0	615,3
402	565,74	343,8	267,6	1,0	0,0	0,0	614,8
403	568,33	348,1	265,6	1,0	0,0	0,0	615,2
404	570,58	353,3	263,5	1,0	0,0	0,0	616,2

In die Spalte *Spektrum* sind die zugehörigen Extinktionen [1/m] zu kopieren. Durch Starten des Maktos ^R werden die Ergebnisse in die Zwischenablage kopiert.

Tab. 3.4: Ergebnistabelle

Konst		Uranin		Rhodamin B		Hintergrund		0 = *kein Standard*		0		R^2
0,668	53,474	0,703	0,002	0,932	0,001	124,5	9,6	0,000	0,000	0	0	0,9995

Die berechnete Konstante enthält Blindwertungenauigkeiten. Sowohl das Hintergrundspektrum als auch die Konstante erfassen nur Störgrößen und repräsentieren keine Stoffe.

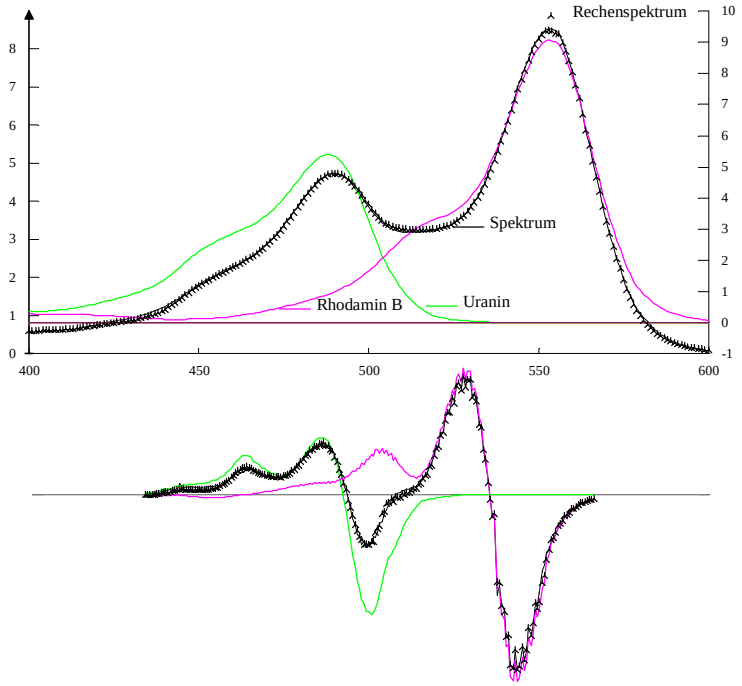

Abb. 3.7: Anwendungsbeispiel für die Spektrenauswertung

Wie Abb. 3.7 zeigt, lässt sich das gemessene Spektrum durch den optimierten Berechnungsansatz vollständig nachzeichnen.

3.1.3 Bestimmung von Stoffverteilungen für unpolare Stoffe

3.1.3.1 Verfahrensgrundlagen

Zur Beschreibung natürlicher Vielstoffsysteme wurden die beschriebenen Festphasenextraktionen mit selektiven Elutionsreihen, *Adstest* genannt, entwickelt. Durch selektive Elution einer Festphase mit Lösungsmitteln, deren Polarität schrittweise verändert wird, lassen sich die an der Festphase adsorbierten Stoffe in der Reihenfolge ihrer Affinität von dieser eluieren. Mit diesem Verfahren werden unpolare Wasserinhaltsstoffe nach ihrer (un)Polarität summarisch klassifiziert.

Dazu werden die unpolaren Wasserinhaltsstoffe zunächst aus einer größeren Probemenge an *Phenyl*- und/oder *Octadecyl*- Trennsäulen adsorbiert. Die Elution erfolgt selektiv mit einer Lösungsmittelreihe abnehmender Polarität. Gegenwärtig wird das **W**asser-**E**thanol-**H**exansystem bevorzugt eingesetzt. Als Detektionsverfahren dient die UV-Spektrometrie. Einzelstoffbestimmungen aus den Eluaten wurden noch nicht durchgeführt.

Als quantifizierbarer Trennungsparameter dient der Polaritätsindex p', der vom Chemikalienlieferanten für die reinen Lösungsmittel angegeben wird. Dieser umfasst den Bereich von p'=0,06 für n-Hexan bis zu p'=10,2 für Wasser mit p'=4,3 für Ethanol im mittleren Bereich. Die Polaritätsindices der

Lösungsmittelgemische wurden entsprechend ihrer molaren Zusammensetzung interpoliert. Der Zusammenhang der Polaritätsindices mit molekularen Stoffkonstanten, wie z.B. den Dielektrizitätskonstanten ist nicht bekannt. Durch diesen Parameter wird aber der Übergang zwischen wasserlöslich und fettlöslich durch eine skalierbare Größe beschrieben. Für die Mobilisierung von Stoffen aus Festphasen durch eines dieser Lösungsmittel ist die Lage des jeweiligen Phasengleichgewichtes entscheidend. Diese Gleichgewichtslage wird von der Feststoffmatrix entscheidend mitbestimmt. Die mit unterschiedlichen Festphasen erhaltenen Verteilungsfunktionen sind deshalb nicht direkt vergleichbar. Da die unpolaren Stoffe in wässrigen Lösungen, durch ihre begrenzte Wasserlöslichkeit bedingt, nur in Spuren vorkommen, werden sie zunächst an einer standardisierten unpolaren Festphase aufkonzentriert (extrahiert). Dazu stehen die für analytische Festphasenextraktionen eingesetzten modifizierten Kieselgele zur Verfügung, speziell mit

- Phenyloberflächen oder
- Octadecyloberfächen (C_{18}),

die sich in ihren Desorptionseigenschaften gegenüber den eingesetzten Lösungsmittelgemischen nur wenig voneinander unterscheiden. Daneben werden

- Feststoffproben

direkt mit den Lösungsmittelgemischen (Tab. 3.5) eluiert.

3.1.3.2 Arbeitsvorschriften

Geräte:

BAKER Extraktionssystem oder eine vergleichbare Apparatur,

UV-Spektrometer λ-scan, druckend oder besser Computeranschluss

weitere Detektionsverfahren.

Abb. 3.8: Arbeitsplatz zur Durchführung von Adstests (Vakuumpumpe, Extraktionssystem mit Säulen)

Chemikalien:

- o Trennsäulen 1 ml, Phenyl, Octadecyl
- o Wasser zur HPLC
- o Ethanol zur HPLC
- o n-Hexan zur HPLC
- o Gemische nach Tab. 3.5

Auf die Ethanol/Hexan-Gemische kann bei der Untersuchung wässriger Lösungen weitgehend verzichtet werden, weil in diesen Fraktionen bisher kaum Stoffe detektiert worden sind. Geringe Spuren werden, wenn doch vorhanden, im Hexanextrakt erfasst.

Tab. 3.5: Lösungsmittelgemische zur schrittweisen Elution von an unpolaren Oberflächen angereicherten organischen Stoffen und Fraktionen der Elution.

Bez.	p'	Mischung mol %			100 ml Mischung			*Dichtefaktoren*	
		Wasser	Ethanol	Hexan	Wasser	Ethanol	Hexan	vollst.	unvollst.
Ablauf	*10,5*	Säulenablauf							
WEH 0	**10,2**	100,0	0,0		100	0,0		*3,33*	3,33
WEH 1	9,5	88,0	12,0		69,3	30,7		1,43	1,43
WEH 2	8,5	71,0	29,0		43.1	56,9		1,00	1,00
WEH 3	7,5	54,0	46,0		26.5	73,5		1,00	1,00
WEH 4	6,5	37,0	63,0		15.4	84,6		1,00	1,00
WEH 5	**4,3**	0	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,45	0,45
WEH 6	3,2		74,0	26,0		55,9	44,1	0,91	
WEH 7	2,1		48,0	52,0		29,2	70,8	0,91	0,45
WEH 8	1,0		22,0	78,0		11.2	88,8	0,91	
WEH 9	**0,06**	0,0	0	100	0	0,0	100,0	1,06	0,49
Restfraktion								nicht berücksichtigen	

WEH 6 und WEH 8 sollten nur bei Bedarf, z.B. Feststoffelutionen eingesetzt werden.

Säulenvorbereitung für Anreicherung von Wasserproben an Festphasen:

- Säule aufstecken, Reinigen mit den reinen Lösungsmitteln (0, 5, 9).
- Dazu werden nach Erfordernis je 5 ml Lösungsmittel durch die Säule gesaugt. Vom Eluat wird ggf. das Spektrum gemessen. Dieser Vorgang wird bis zur gewünschten Reinheit (Toleranz nach Erfahrung) wiederholt.

Probenaufgabe (Wasseranalysen):

- Je nach Belastung der Probe werden <1ml...>5 l Probewasser über die Säule geleitet.
- Durchfluss: 5...10 ml/min.
- Vor Messungen des Ablaufes sind die ersten 100 ml zu verwerfen. (Bei natürlichen Wässern wird meist kein signifikanter Unterschied zwischen Zulauf und Ablauf gemessen).

Bei der Untersuchung von Wasserbehandlungsanlagen können die Säulen auch an die Probehähne angeschlossen werden, wobei die durchgeflossene Probemenge mitzubestimmen ist.

Feststoffuntersuchungen:

- feinkörnige Materialien: bis zu 0,5 mL in der 1 mL-Säule
- Sand, Farbstoffbeladung: bis zu 7 g in der 3 mL-Säule

Elution angereicherter Festphasen:

- Elution mit je 3* 1 ml, besser **5* 1 ml** der
- Lösungen 0...5, 7, 9,
- in Sonderfällen auch Lösungen 0 ... 9
- Die Lösung 0 dient der Spülung

Elution von Feststoffproben:

- Elution mit mindestens je 5* 1 mL.
- Bei Bedarf und speziell bei Farbstoffelutionen Elutionsmittelmengen (bis zu 50 mL) anpassen.
- Lösungen 0...9.
- Zur Detektion von Rhodamin B genügen meist die Lösungen 0 ... 5.
- Die Lösung 0 dient der Spülung.

Detektion:

- Messung der UV/VIS-Spektren gegen das jeweilige Elutionsmittel zwischen 200 und 800 nm in 1 nm Abstand
- Weitere Detektionsmethoden wurden noch nicht geprüft. Denkbar wäre die Bestimmung der Organohalogenverbindungen oder weitere chromatographische Verfahren. Im letzten Fall wäre die beschriebene Methode als eine selektive Vorbehandlung aufzufassen.

Auswertung:

Die Extinktionswerte werden auf deren Größe im Probewasser umgerechnet.

V_{Pr}	=	durchflossenes Probevolumen
$V_{el,X}$	=	Eluatvolumen der Fraktion X
c_X	=	Konzentrationsgröße (ggf. Extinktionskoeffizient) der Fraktion X
$c_{Pr,X}$	=	Konzentration auf die Originalprobe bezogen

$$c_{Pr,X} = \frac{V_{el,X}}{V_{Pr}} \cdot c_{el,X} \tag{3.16}$$

Erste Fraktion ist der Säulenablauf. Die Summe aller auf die Originalprobe bezogenen Konzentrationen, zuzüglich der nicht eluierten Restfraktion, ergibt (theoretisch) wieder die Probenkonzentration. Die weitere Auswertung erfolgt nach Pkt. 2.1.4.3. Dabei wird die kumulierte extrahierte Stoffkonzentration gegen den abnehmenden Polaritätsindex dargestellt. Die Ableitung dieser Summenkurve nach dem Polaritätsindex ist eine Dichtefunktion. Entsprechend der statistischen Darstellung von Verteilungsfunktionen ist die Dichtefunktion die 1. Ableitung der Summenkurve nach dem Polaritätsindex.

$$\rho = \frac{c_{Pr,X}}{p'(\text{Lsgm.}-1) - p'(\text{Lsgm.})} = \text{Dichtefaktor} \cdot c_{Pr,X} \tag{3.17}$$

Der *Dichtefaktor* ist in Tab. 3.5 bereits vorgegeben.

3.1.3.3 Erfahrungen zum Verhalten von Einzelsubstanzen

Während der Entwicklung dieser Testmethodik wurden eine Reihe von Einzelsubstanzen auf ihr Verhalten hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.6 zusammengestellt.

Tab. 3.6: Zusammenstellung von Adstests mit Testsubstanzen (Ph=Pheny,-l, OD=Octadecyl-Säule)

Test-Nr.	Testsubstanz	lg KOW	Nr.		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
			p'		10,2	9,5	8,5	7,5	6,5	4,3	3,2	2,1	1	0,06
105	K-H-Phthalat		Ph		X									
112	K-H-Phthalat		OD		X	*								
109	Phenol	1,1	Ph		X	*								
111	Phenol		OD		X	O	*							
106	Phenanthrolin		Ph			X								
108	Anisol		Ph		O	X	*							
107	Anthron		Ph			*	X							
110	Anthron		OD				X							
122	Naphthen	3,4	Ph			X	X							
123	Naphthen		OD				X							
qualitativ	Rhodamin B		Ph				O	X						
	Rhodamin B		OD				X							
	Na-salicylat		Ph/OD		X									
	-Naphthylamin				X	O								
170	Ethyl-Eosin		OD		O	X	*							
171	Sudan I		OD			*	X	*						
172	Sudanblau II		OD				O	X						
173	Sudan IV		OD				*	O	X					
174	Sudan II		OD				O	X						
176	Eosin B		OD	X	*									
177	Eosin G		OD	X	O	*								
178	Sudanschwarz B		OD				O	X	O					
wird hauptsächlich mit dieser Fraktion eluiert														X
erscheint in geringer Konzentration in dieser Fraktion														O
erscheint in Spuren in dieser Fraktion														*

Die Verteilungsfunktionen von geprüften Farbstoffen zeigt Abb. 3.9.

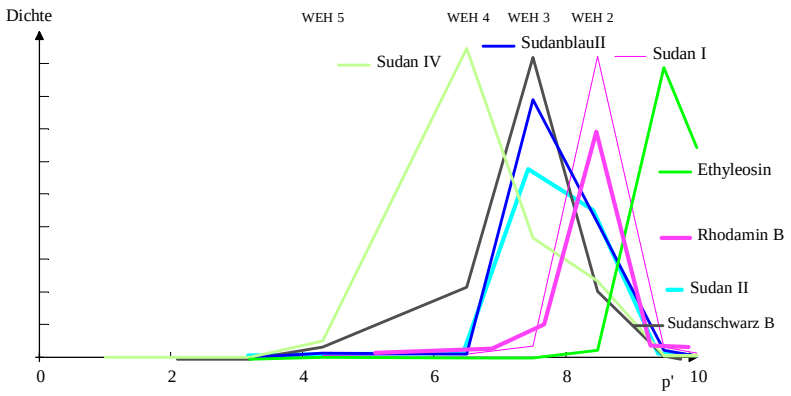

Abb. 3.9: *Dichteverteilungsfunktionen* der geprüften Farbstoffe

Der entwickelte Adstest erwies sich auch als ein geeignetes Analysenverfahren zur Bestimmung adsorbierter Stoffe, mit zusätzlicher Information zur Bindungsfestigkeit (Affinität).

3.1.3.4 Entwicklungsmöglichkeiten

Gegenwärtig unbefriedigend ist die Nutzung des Parameters Polaritätsindex zur Quantifizierung der Lösungsmitteleigenschaften (Katalogwert).

Durch Einsatz von Testsubstanzen mit bekannten log K_{OW} ließen sich die Ergebnisse auf diese Größe kalibrieren.

Der entwickelte Test lässt sich zu einem Chromatografieverfahren (HPLC mit Gradientenelution) weiterentwickeln.

Es wird empfohlen, die beschriebene Festphasenextraktion auch zur Vorbehandlung von Proben zur Bestimmung organischer Stoffe, wie PAK, MKW, Phenole u.s.w. einzusetzen. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen bestand dafür leider kein Spielraum.

3.2 Einsatz von Farbstoffen als Testsubstanzen

3.2.1 Auswahl der Farbstoffe

Das Verhalten von unpolaren Wasserinhaltsstoffen bei der Bodenpassage kann auch mit Testsubstanzen, die Stoffgruppen bestimmter Eigenschaften repräsentieren, untersucht werden. Bei der Auswahl geeigneter Testsubstanzen sollte man auf eine möglichst einfache analytische Nachweisbarkeit achten. Aus diesen Aspekten heraus wurden (siehe Arbeitsberichte) eine Reihe von Farbstoffen auf Ihre Eignung als Repräsentanten für unpolare Stoffe überprüft. Im Ergebnis konnten vier Farbstoffe mit abnehmender Polarität ausgewählt werden:

- Uranin (sehr gut wasserlöslich)
- Rhodamin B (sehr gut wasserlöslich)
- Sudanblau II (ethanollöslich)
- Sudan IV (ethanol- und hexanlöslich)

Die Strukturformeln enthält Abb. 3.10. Uranin und Rhodamin sind sehr gut wasserlöslich und für Sorptionsuntersuchungen, besonders gut geeignet.

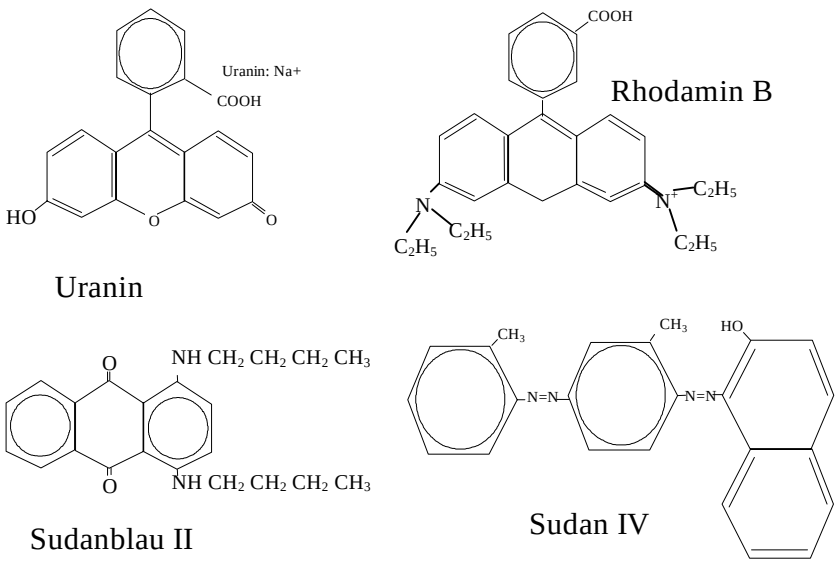

Abb. 3.10: Strukturformeln der ausgewählten Testsubstanzen (Farbstoffe)

Der Einsatz nicht ausreichend wasserlöslicher Farbstoffe erfordert mehr experimentelles Geschick. Die Auswahl der Farbstoffe erfolgte nach ihren Sorptionseigenschaften an der Octadecylsäule (C-18), die mittels Adstests ermittelt wurden.

Tab. 3.7: Auswahl der Testsubstanzen nach ihren Eigenschaften an C-18-Säulen

Testsubstanz		M	Hauptfraktion an C-18	p'	Bemerkung
		g/mol			
Uranin	Fluorescein Natriumsalz	376,3	Durchlauf	> 10	nicht
Rhodamin B	N,N,N',N'-Tetraethylrhodamin Hydrochlorid	479,0	WEH2	8,5	adsorbierbar
Sudanblau II	Solvent Blue, Fettblau	350,5	WEH3	7,3	gut adsorbierbar
Sudan IV	Solvent Read 24, Scharlachrot	380,5	WEH4	6,8	sehr gut adsorbierbar

Von den *nichtadsorbierbaren Farbstoffen* (Uranin, Eosin B und Eosin G) wird das Uranin häufig als nichtreaktiver Tracer eingesetzt. Es liegen bereits viele Erfahrungen zum Verhalten dieses Farbstoffes vor.

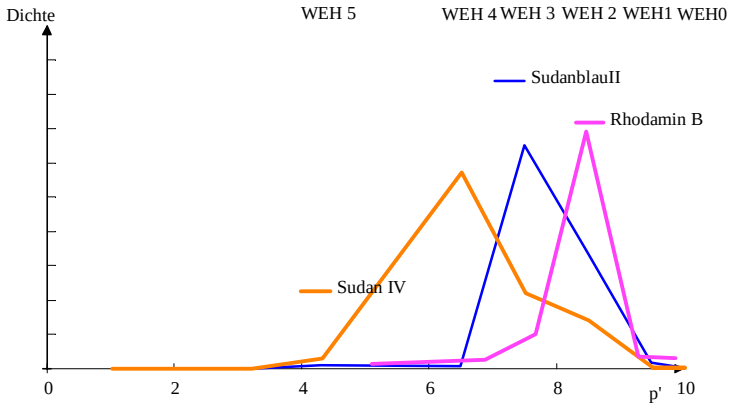

Abb. 3.11: Sorptionsverhalten der ausgewählten Farbstoffe an Octadecylsäulen (C-18)

Rhodamin B repräsentiert die *adsorbierbare Gruppe*. Rhodamin ist gegenüber dem auch getesteten Sudan I sehr gut wasserlöslich und eignet sich deshalb besser für Sorptionsversuche aus wässriger Lösung. Ein unerwünschter Kationenaustausch des Rhodamins an Tonmineralien konnte bisher nicht nachgewiesen werden (s. Arbeitsberichte). Mit einer relativ schmalen Absorptionsbande lässt es sich gut aus Mischungsspektren herausrechnen.

Die *gut adsorbierbare Gruppe* repräsentiert Sudanblau II, das in wässrigen Lösungen nicht mehr eingesetzt werden kann. Dieser Farbstoff kann aber zum Markieren unpolarer Partikel und zur Charakterisierung ihrer Phasengleichgewichte mit wässrigen Lösungen verwendet werden.

Farbstoffe mit sehr hoher Affinität zur C-18-Oberfläche, die sich nur mit Ethanol/Hexan-Gemischen mobilisieren lassen, standen nicht zur Verfügung. Der Farbstoff Sudan IV hatte die höchste Affinität und repräsentiert die *sehr gut adsorbierbare Gruppe*.

Die einzelnen Testsubstanzen in der $\log K_{OW}$-Molmasse-Ebene, skizziert zeigt Abb. 3.12 .

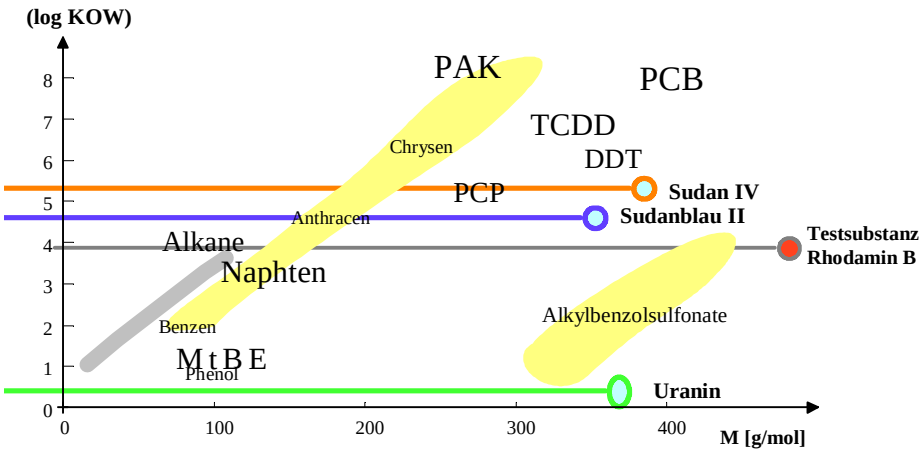

Abb. 3.12: Lage der Testsubstanzen in der log K_{OW}-Molmassen-Ebene (nach Abb. 2.2)

Die Spektren der ausgewählten Farbstoffe unterscheiden sich im Intervall zwischen 400 und 700 nm und lassen eine Berechnung der Farbstoffkonzentrationen aus gemessenen Spektren zu. Neutralsalz (NaCl) hatte bis 1,5 mol/L keinen Einfluss auf die Extinktion von Rhodamin B (RhbCl). Es konnte allerdings eine Abhängigkeit der Löslichkeit des Rhodamins von der Chloridkonzentration beobachtet werden. Für das entsprechende Gleichgewicht gilt:

$$RhbCl \rightleftharpoons RhB^{+} + Cl^{-} \tag{3.18}$$

mit

$$\lg K_L = \lg c_{Rhb} + \lg c_{Cl} \tag{3.19}$$

Aus Versuchen mit Neutralsalzzugabe ($MgCl_2$) folgt für das Löslichkeitsprodukt K_L von RhbCl:

$$\lg K \approx -3{,}66 \tag{3.20}$$

Das entspricht einer maximalen Löslichkeit von etwa 15 mmol/L (vgl. Stammlösungen: 10 mmol/L).

Beim Einsatz von Farbstoffmischungen aus Rhodamin B und Uranin fiel aus konzentrierteren Lösungen ein weißes alkohollösliches Salz aus. Die Sättigungskonzentration beider Komponenten betrug etwa 0,8 mmol/L. Daraus ergibt sich hypothetisch:

$$Rhb^{+}\ Uranin^{-} \rightleftharpoons [Rhb\ Uranin]^{0} \tag{3.21}$$

$$\lg K_L \approx -6{,}2$$

Die begrenzte Löslichkeit beider Farbstoffe in Mischungen ist bei Sorptionsversuchen zu beachten (s. Arbeitsberichte).

3.2.2 Methodische Besonderheiten der Farbstoffdetektion

3.2.2.1 Detektion aus wässrigen Lösungen

Zur Bestimmung der eingesetzten Farbstoffe in wässrigen Lösungen werden 6 Ansatzfunktionen verwendet. Da die Spektren des Rhodamin B und des Sudan IV in verschiedenen Lösungsmitteln sich auffallend unterscheiden, wurden für diese Substanzen zwei Vergleichsspektren eingesetzt. Die Farbstoffkonzentration ergibt sich dann aus der Summe beider Teilkonzentrationen.

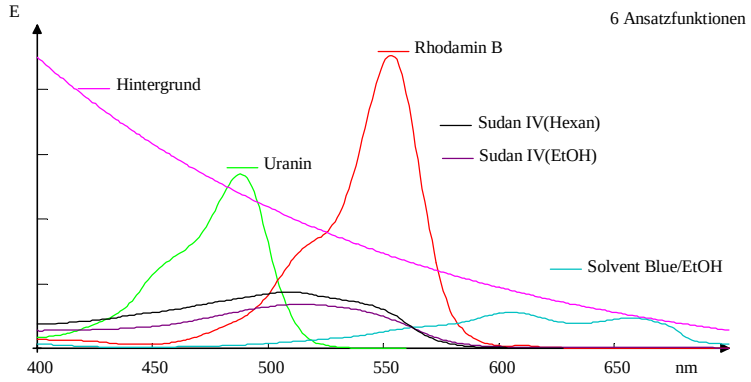

Abb. 3.13: Ansatzspektren zur Bestimmung der 4 Farbstoffe in Wasser

Zusätzlich zu den Spektren der Farbstoffe (Sudan IV in zwei Lösungsmitteln) wird ein Hintergrundspektrum mit exponentieller Abnahme nach Gl.(3.22) eingesetzt.

$$E_H = E_{H,400} \cdot \exp\left(\frac{\lambda - 400\text{nm}}{161\text{nm}}\right) \tag{3.22}$$

Dieser Background wurde annähernd in Cottbuser Trinkwasser vorgefunden.

Die Berechnung der vier Farbstoffe erfolgte meist mit hoher Signifikanz und scheinbar niedrigen Fehlerbereichen für die einzelnen Komponenten. Beim Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem nachgerechneten, fällt jedoch auf, dass das Sudanblau II-Spektrum meistens nicht im gemessenen wiederzuerkennen ist.

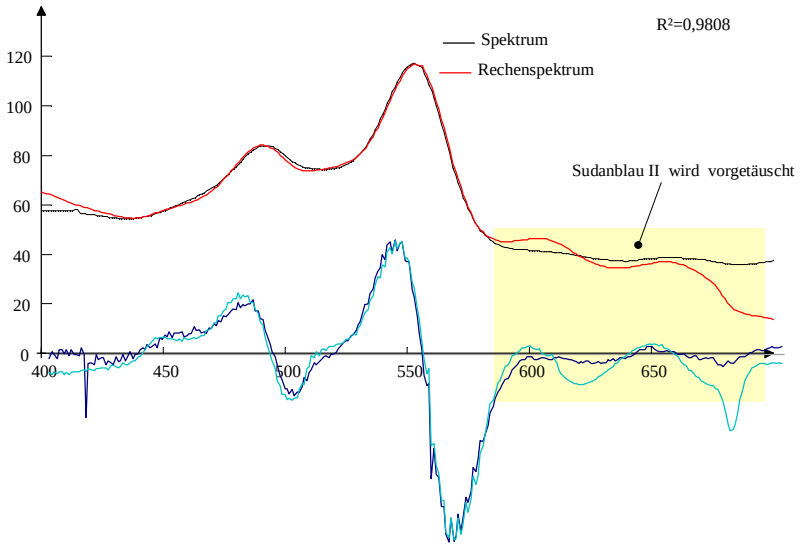

Abb. 3.14: Spektren und 1.Ableitung der angefärbten Kehrgutsuspension V2-0 (Wasserphase) zur Bestimmung der Farbstoffanteile

Das gleiche Spektrum wird nur mit den wasserlöslichen Farbstoffen Uranin und Rhodamin verglichen.

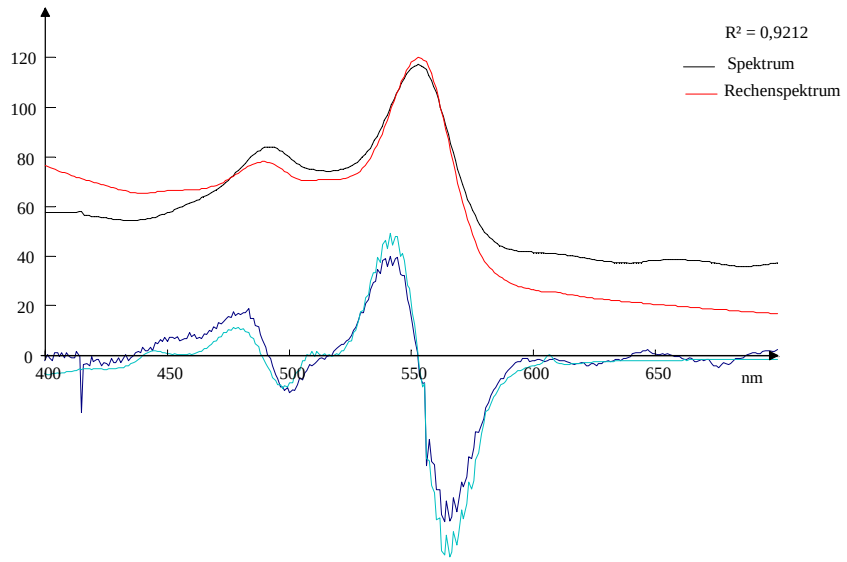

Abb. 3.15: Auswertung auf der Basis von Uranin und Rhodamin B (2 Vergleichsspektren)

Bei einer geringeren Signifikanz können beide Farbstoffkomponenten sicher identifiziert werden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 3.10. Beide Proben wurden mit farbstoffmarkiertem Kehrgut unter Zugabe von Uranin- und Rhodaminlösungen hergestellt.

Tab. 3.8: Ergebnisse der Farbstoffberechnungen mit Standardabweichung [mmol/L], Konst und Hintergrund [m^{-1}] (Beispiel s. Arbeitsbericht)

Konst	Uranin	Rhodamin B	Hintergrund	Sudanblau II	Sudan IV (EtOH)	Sudan IV (Hexan)	Sudan IV	R^2
2,4 4,8	0,0059 0,0002	0,0078 0,0002	51,2 1,4	0,025 0,0008	0,033 0,005	-0,018 0,004	0,0152	0,9808
6,6 9,8	0,0045 0,0004	0,0097 0,0002	66,0 1,7					0,9212
1,4 3,1	0,0098 0,0002	0,0156 0,0001	41,5 0,9	0,0115 0,0005	0,070 0,003	-0,046 0,0025	0,0232	0,9955
3,9 6,5	0,0089 0,0003	0,0177 0,0001	47,8 1,1					0,9794

Die in wässriger Lösung bestimmten Konzentrationen der schwerwasserlöslichen Farbstoffe Sudanblau II und Sudan IV sind nicht signifikant nachweisbar, obwohl die Regressionsanalyse scheinbar signifikante Werte angibt.

3.2.2.2 Detektion adsorbierter Farbstoffe aus Feststoffproben

Für die Bestimmung von an Feststoffen adsorbierten Farbstoffen wurden zwei methodische Ansätze geprüft:

<u>Orientierungsmethode:</u>

1. 5 g der Probe werden in einem Zentrifugenglas mit einem definierten Volumen Leitungswasser geschüttelt.
2. Aus einer Parallelprobe wird die Trockensubstanz bestimmt.
3. Nach dem Zentrifugieren der Probe wird das überstehende Wasser abgegossen, das Volumen bestimmt und das Farbspektrum gemessen.
4. Der Rückstand wird mit einem definierten Volumen Ethanol geschüttelt.
5. Nach dem Zentrifugieren wird die klare Lösung abgegossen.
6. Bei deutlicher Färbung wird die Extraktion mit Ethanol wiederholt.

7. Von der gesammelten ethanolischen Lösung wird das Volumen bestimmt und das Farbspektrum gemessen.
8. Unter Berücksichtigung der Trockensubstanz wird aus beiden Extraktionen die Beladung mit den Farbstoffen berechnet [mmol/kg]. Dabei wird zwischen wasser- und ethanollöslichem Anteil unterschieden.

Diese Methode war vor allem für höhere Beladungen durch die Wiederholungselutionen relativ aufwendig. Das adsorbierte Rhodamin B wurde wahrscheinlich nicht vollständig eluiert. Sie sollte nur angewendet werden, wenn keine Apparaturen für die Durchführung von Adstests verfügbar sind.

Die zu bevorzugende Methode stellt die Durchführung eines Adstests mit den Feststoffen dar. Folgende Besonderheiten sind zu beachten:

- Von Sandproben sollten mindestens 5 g Trockensubstanz unter Verwendung einer
- 3 mL-Säule eingesetzt werden.
- Die Elutionsmittelmengen sind variabel und richten sich nach der Farbe des Eluates. So wird eine Verschleppung hoher Farbstoffgehalte in unpolarere Fraktionen vermieden.

Die veränderten Randbedingungen sind bei der Auswertung zu berücksichtigen. Mit dieser Verfahrensweise erhält man Aussagen zur Bindungsaffinität im Vergleich zu den Octadecyl(C-18) Säulen.

3.3 Methoden zur Bestimmung von Sorptionsparametern

3.3.1 Experimentelle Bestimmung der Rhodamin B-Sorptionsisotherme an Lockergesteinsproben

Anwendungsbereich:

- Bestimmung des Sorptionsverhaltens von Boden und Lockergesteinen des Grundwasserleiters in einem breiten Konzentrationsbereich.
- Als Repräsentant eines organischen (Schad-)Stoffes wird der Farbstoff Rhodamin B eingesetzt. Grundsätzlich können auch andere Testsubstanzen eingesetzt werden.
- Das Versuchsprogramm ist für eine weitgehend unbekannte Sorptionskapazität ausgelegt und verwendet die Testsubstanz in einem Konzentrationsbereich, der sich über mehrere Größenordnungen erstreckt. Im ersten Schritt beträgt die maximal erreichbare Beladung 300 mmol/kg.
- Durch Zugabe von Neutralsalz wird die Ionenstärke der Lösungen auf mindestens 10 mmol/L eingestellt. Kolloideffekte, wie schlechte Sedimentier- und Filtriereigenschaften ionenarmer Lösungen, werden dadurch weitgehend vermieden.

Geräte:

- 10 * 250 mL-Schüttelkolben, *Jodzahlkolben* (Standard)
- Schütteltisch
- 1 L Maßkolben für die Stammlösung
- 4* 100-mL Maßkolben für die Verdünnungsreihe
- Analysenwaage
- Photometer, Spektralkolorimeter, o.ä.
- Pipetten, Maßkolben zur Verdünnung

Chemikalien:

- 1 M NaCl-Lösung (1mL => 1mmol)
- Rhodamin B-Stammlösung 10 mmol/L:

4,79g des Farbstoffes werden in ca. 0,8 L deionisiertem Wasser (Maßkolben) gelöst. Das kann mit Erwärmen und Schütteln bis zu mehreren Tagen dauern. Vor dem Auffüllen mit deionisiertem Wasser wird mit 10 mL der 1M NaCl-Lösung die Neutralsalzkonzentration eingestellt.

Mit den frisch hergestellten Lösungen können die Photometer kalibriert werden. Die Konzentration der Stammlösung nimmt durch Adsorption an der Glaswandung langsam ab. Die Konzentration älterer Stammlösungen ist täglich neu zu bestimmen. Alle Verdünnungen sollten bei Bedarf frisch hergestellt werden.

- Farbstofflösungen der Konzentrationen 1 mmol/L, 0,1 mmol/L und 0,01 mmol/L mit je ca. 11 mmol/L Neutralsalz:

Verdünnung je 1:10, d.h. 10 mL Farbstofflösung mit ca 60 mL deionisiertem Wasser versetzen und nach Zugabe von 1 mL 1M NaCl-Lösung auf 100 mL auffüllen.

Durchführung:

Zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens werden 10 Batchansätze 120 Minuten geschüttelt. Es werden je 10g Probe mit 30 mL der Farbstofflösungen vermischt. Zusätzlich wird ein Ansatz 1g/30mL mit der Stammlösung hergestellt. Je Farblösung sollte ein Vergleichsansatz ohne Probe zur Erfassung möglicher Sorptionseffekte an den Gefäßwandungen mitgeschüttelt werden. Die in Tab. 3.9 zusammengestellten Versuchsansätze enthalten zusätzlich einen Ansatz ohne Farbstoff (10 mmol/L NaCl-Lösung) als Blindwert um eventuelle Eigenfärbungen der Suspension zu erkennen.

Tab. 3.9: Versuchsprogramm für die Batch-Ansätze

Nr.	Lösg	V	m_{Pr}	n_0	c_{n0}	c_{Gl}	n_{nGl}	q	q	Bemerkung	2. Zugabe	
	mmol/L	mL	g	µmol	m²	mmol/L	µmol	mmol/kg	mmol/kg		mmol/L	mL
1	10	30	1,0							Sorptionsansatz	10	10..30
2		30	10,0							Sorptionsansatz	10	10..30
3		30								Vergleichsansatz	10	10..30
4	1	30	10,0							Sorptionsansatz	10	10
5		30								Vergleichsansatz	10	10
6	0,1	30	10,0							Sorptionsansatz	10	10
7		30								Vergleichsansatz	10	10
8	0,01	30	10,0							Sorptionsansatz	1...10	10
9		30								Vergleichsansatz	1...10	10
10	0	30	10,0	0,0003				<0,3		Suspensionsblindwert		
Auswertung :		**Gl. 3.3-**		**2**	**3**	gem.	**4**	**5**	**6**	**Gleichungs-Nr.**		

Nach der Gleichgewichtseinstellung wird der Probenfeststoff abzentrifugiert und die Farbstoffkonzentration ggf. nach Verdünnung bestimmt. Die Beladung wird aus den Ergebnissen berechnet. Nach der Entnahme einer geringen Probemenge zur Konzentrationsbestimmung wird eine zweite Farbstoffdosis zugegeben. Diese richtet sich nach der jeweiligen Entfärbung der Lösungen (Richtwerte siehe Tab. 3.9). Die Konzentrationen können auch als Extinktionseinheiten ausgewertet werden.

Auswertung:

Alternativ zur Konzentrationsberechnung aus einem visuellen Spektrenbereich können bei Abwesenheit anderer Farbstoffe auch zwei Extinktionsmessungen genügen.

$$\begin{aligned} c_{Rhb} &= \varepsilon_{Rhb} \cdot (E_{555} - E_{445}) \\ \varepsilon_{Rhb} &= 10150 \tfrac{m^2}{mol} \end{aligned} \tag{3.23}$$

Die zugegebene Farbstoffdosis n_0 berechnet sich:

$$n_0 = c \cdot V \tag{3.24}$$

bzw. als Extinktionsmenge E_{n0}

$$E_{n,0} = \varepsilon \cdot n_0 \tag{3.25}$$

Die gelöste Stoffmenge, als Extinktionseinheiten, berechnet sich aus der gemessenen Gleichgewichtsextinktion:

$$E_{n,Gl} = E_{Gl} \cdot V \tag{3.26}$$

Die Beladung q ergibt sich aus der adsorbierten Stoffmenge. Gl.(3.27) berechnet die Beladung aus der Differenz der zugegebenen und der in der Lösung verbliebenen Stoffmenge.

$$q = \frac{E_{n,0} - E_{n,Gl}}{m_{Pr}} \tag{3.27}$$

Gl.(3.28) nutzt die in der jeweiligen Vergleichsprobe gemessene Stoffmenge.

$$q = \frac{E_{Gl}(\text{Vergleichsansatz}) - E_{n,Gl}}{m_{Pr}} \tag{3.28}$$

Beide Beladungen sollten sich nur wenig unterscheiden. Durch die doppelte Berechnung der Beladung kann die Plausibilität des Ergebnisses überprüft werden.

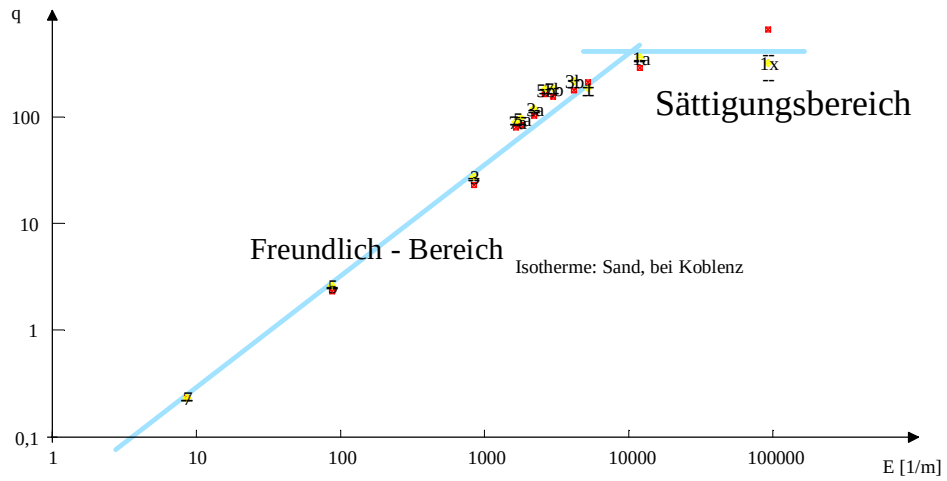

Abb. 3.16: Typische Farbstoffadsorptionsisotherme in doppeltlogarithmischer Darstellung zur Bestimmung der Freundlich-Isothermenparameter (Sand bei Koblenz)

Liegen Doppel- oder Mehrfachbestimmungen der Farbstoffextinktionen vor, kann auch ein Vertrauensintervall für die ermittelten Wertepaare (E, q) angegeben werden. Fehlerhafte Daten sollten vor der anschließenden numerischen Auswertung ausgesondert werden.

3.3.2 Algorithmus zur Übertragung von Isothermendaten auf eine Beschreibung durch Oberflächenkomplexe

Reaktionsgleichgewichte von einfachen Oberfächenkomplexen erscheinen formal als Langmuirisothermen. Aus den Parametern der Isotherme lassen sich die jeweilige Gleichgewichtskonstante (K_L) und die spezifische Konzentration der Adsorptionsplätze (q_m) ablesen. Die unterschiedlich stark adsorbierenden Oberflächen ergeben in ihrer Summe aber meistens Sorptionsisothermen vom Freundlich-Typ. Die zur Beschreibung eingesetzten geochemischen Modelle benötigen definierte Oberflächen mit entsprechenden Oberflächenkomplexen. Die in Form verschiedener Isothermengleichungen oder Versuchsdaten vorhandenen Daten über Sorptionsgleichgewichte müssen auch mit diesen Ansätzen beschrieben werden können. Dazu ist eine neue Interpretation der Daten oder mathematischen Beschreibungen erforderlich.

Es wird entsprechend dem eingangs dargelegten Konzept postuliert, dass anstelle einer homogenen Sorptionsoberfläche mehrere, sich in ihren Sorptionskapazitäten q_m und Sorptionsgleichgewichtskonstanten K_L unterscheidende Sorptionsoberflächen vorliegen, die im Gleichgewicht mit den Lösungskomponenten stehen. Diese Linearkombination von Langmuir-Gleichungen lautet:

$$q(c) = \frac{q_{m,1} \cdot K_{L1} \cdot c}{(1 + K_{L1} \cdot c)} + \frac{q_{m,2} \cdot K_{L2} \cdot c}{(1 + K_{L2} \cdot c)} + \frac{q_{m,3} \cdot K_{L3} \cdot c}{(1 + K_{L3} \cdot c)} + \ldots = \sum_j q_{m,j} \frac{K_{Lj} \cdot c}{(1 + K_{Lj} \cdot c)} \tag{3.29}$$

Für unendlich hohe Lösungskonzentrationen nähert sich q(c) der Maximalbeladung q_m (Gl.(3.30)). Diese Beschreibung entspricht der Definition einer Reihe von Oberflächenkomplexen des adsorbierten Stoffes auf definierten Oberflächen. Die Konstanten q_{mj} und K_j lassen sich somit in den Basisdatensatz von geochemischen Berechnungsmodellen für jede definierte neue Oberfläche j einfügen.

$$q_m = \sum_j q_{m,j} \tag{3.30}$$

Die definierte Isothermengleichung sollte die experimentellen Daten, die meist in Freundlich-Isothermen zusammengefasst vorliegen, möglichst genau wiedergeben.

$$q(c) = \sum_j q_{m.j} \frac{K_{L,j} \cdot c}{(1 + K_{L,j} \cdot c)} = K_{Fr} \cdot c^n \tag{3.31}$$

Die Anpassung erfolgt über den Vergleich von nach beiden Berechnungsvorschriften ermittelten Beladungen innerhalb des durch Stützstellen repräsentierten Konzentrationsintervalls. Dabei werden die Parameter q_{mj} und K_{Lj} bis zur maximalen Übereinstimmung variiert.

Die Freundlich-Isothermen können für große Konzentrationsintervalle auch separat in einzelnen Konzentrationsbereichen definiert sein. Die Bereichsgrenzen entsprechen den Stützstellen einer nichtstetigen Interpolationsfunktion.

$$\begin{aligned}
0 &: q_0 = K_{Fr,0} \cdot c_0^{n0} \\
1 &: q_1 = K_{Fr,1} \cdot c_1^{n1} \\
2 &: q_2 = K_{Fr,2} \cdot c_2^{n2} \\
3 &: q_3 = K_{Fr,3} \cdot c_3^{n3} \\
4 &: q_4 = K_{Fr,4} \cdot c_4^{n4} \\
j &: q_j = K_{Fr,j} \cdot c_j^{nj}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Für das Intervall [0,1] gilt:

$$\frac{q_1}{q_0} = \left(\frac{c_1}{c_0}\right)^{n1} \tag{3.33}$$

bzw.

$$n_1 = \frac{\lg \frac{q_1}{q_0}}{\lg \frac{c_1}{c_0}} \tag{3.34}$$

In doppelt logarithmierter Form erkennt man die Interpolation der Adsorptionsisotherme durch Geradenabschnitte. Zur Übertragung in eine andere Isothermengleichung werden zwischen den angegebenen Stützstellen weitere Werte berechnet.

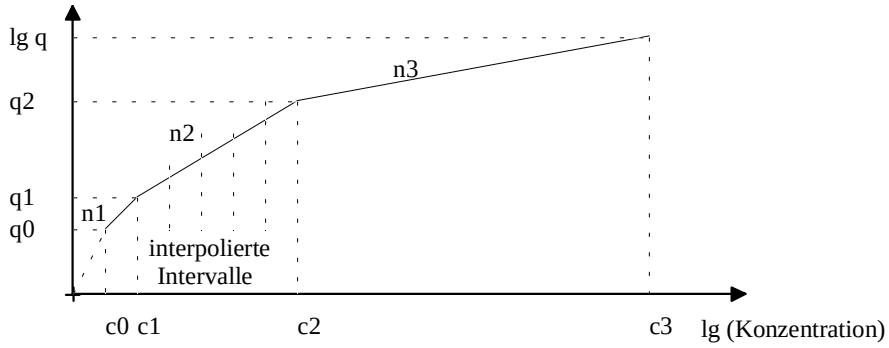

Abb. 3.17: Interpolation einer Isotherme durch mehrere Freundlich-Isothermen

Die Zwischenwerte auf den Geradenabschnitten werden interpoliert. Wenn für jeden Abschnitt das Intervall [0,1] für Anfang und Ende definiert wird, gilt:

$$\lg q_X = \lg q_0 + n_1 \cdot \left(\lg c_X - \lg c_0\right) \tag{3.35}$$

bzw.

$$\lg q_X = \lg q_0 + \lg\left(\frac{q_1}{q_0}\right) \cdot \frac{\lg\left(\frac{\lg c_X}{\lg c_0}\right)}{\lg\left(\frac{\lg c_1}{\lg c_0}\right)} \tag{3.36}$$

Teilt man das Intervall logarithmisch in m-Abschnitte, ergibt sich:

$$\lg q_i = \lg q_0 + i \cdot \frac{\lg\left(\frac{c_1}{c_0}\right)}{m} \tag{3.37}$$

und

$$\lg q_i = \lg q_0 + i \cdot \frac{\lg\left(\frac{q_1}{q_0}\right)}{m} \tag{3.38}$$

Die angegebenen Konstanten innerhalb der Interpolationsintervalle brauchen praktisch nicht mehr berücksichtigt zu werden.

3.3.3 Anpassungsalgorithmus zur Ermittlung der Konstanten für mehrere Langmuir-Funktionen aus experimentellen oder berechneten Gleichgewichtsdaten (Stützstellen)

Aus Gl.(3.29) folgt Gl.(3.40), wenn man die Beladungen der Stützstellen als Vektor aus dem Vektorprodukt der zugehörigen j-Langmuir-Ausdrücke für die Stützstellen (k=1...m) mit dem Vektor der zugehörigen Maximalbeladungen berechnet:

$$\begin{aligned}
&\text{Spaltenvektor der Stützstellenkonzentrationen} && \vec{c} &&= (c_1, \ldots c_k \ldots c_m)^T \\
&\text{Spaltenvektor der Stützstellenbeladungen} && \vec{q}_F &&= (q_{F1}, \ldots q_{Fk}; \ldots q_{Fm})^T \\
&\text{Spaltenvektor der berechneten Beladungen} && \vec{q}_L &&= (q_{L1}, \ldots q_{Lk}; \ldots q_{Lm})^T \\
&\text{Spaltenvektor der j Sorptionskapazitäten} && \overrightarrow{q_m} &&= (q_{m1}, \ldots q_{mk}; \ldots q_{mj})^T \\
&\text{Zeilenvektor der j Langmuiransatzfunktionen} && \overrightarrow{f(c_i)} &&= \left(\frac{K_{L1} c_i}{1 + K_{L1} c_i}, \ldots \frac{K_{Lj} c_i}{1 + K_{Lj} c_i} \right. \\
&\text{Matrix der Ansatzfunktionen} && \underline{G} &&= \left(\overrightarrow{f(c_1)}, \ldots, \overrightarrow{f(c_i)} \ldots \overrightarrow{f(c_m)} \right)
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Die Matrix **G** enthält m Zeilen mit den jeweils j Langmuiransatzfunktionen für jede Stützstelle. Der Spaltenvektor der zu den Stützstellen gehörenden Beladungen berechnet sich aus dem Vektorprodukt der Matrix G und dem Spaltenvektor der Sorptionskapazitäten:

$$\overrightarrow{q_L} = \underline{G} \times \overrightarrow{q_m} \tag{3.40}$$

Diese Schreibweise entspricht einer Berechnung jedes Elementes des Spaltenvektors nach Gl.(3.29) für jede Stützstellenkonzentration oder auch:

$$\underline{G} \times \underline{G}^T \times \overrightarrow{q_m} = \underline{G}^T \times \overrightarrow{q_F} \tag{3.41}$$

Der Spaltenvektor der Sorptionskapazitäten lässt sich durch Lösen des Gleichungssystems (3.41) berechnen, wenn die Anzahl der Stützstellen m gleich der Anzahl der Ansatzfunktionen j ist. Wählt man eine höhere Stützstellenzahl (m > j), liegt eine lineare Mehrfachregression vor, deren Lösung Gl.(3.42) beschreibt:

$$\overrightarrow{q_m} = \left[\underline{G} \times \underline{G}^T \right]^{-1} \times \underline{G}^T \times \overrightarrow{q_F} \tag{3.42}$$

Die Berechnung und Invertierung der Matrizen übernimmt das Regressionsunterprogramm in gängigen Tabellenkalkulationen, so dass nur Eingangs- und Ergebnisdaten eindeutig definiert werden müssen, d.h.

- der x-Eingabebereich enthält die berechneten Ansatzfunktionen für jede Stützstelle (meist jede Spalte eine Ansatzfunktion und jede Zeile eine Stützstelle => Matrix G),
- der y-Eingabebereich enthält in einer gleichlangen Spalte die anzupassenden Beladungen q_F.
- Die Regression wird ohne zusätzliches absolutes Glied bestimmt.

Der Ergebnisbereich enthält eine

- Zeile mit den berechneten Sorptionskapazitäten
- und darunter (so geschehen in Lotus 1-2-3-Tabellenkalkulation) die zugehörigen Standardabweichungen (σ_k) dieser Ergebniskoeffizienten, ebenfalls als Zeilenvektor,
- sowie den Korrelationskoeffizienten R^2, der bei guter Anpassung nahe 1 liegt.

Mit einem derartigen Regressionsschritt erhält man die Sorptionskapazitäten nur für den jeweils vorgegebenen Ansatz. Die Güte der Anpassung beschreibt der Korrelationskoeffizient R^2 nur unzureichend, da für die Anpassungsgüte noch weitere Kriterien erfüllt werden müssen.

- Nach Gl. (3.29) können nur Anpassungen mit positiven Sorptionskapazitäten akzeptiert werden.
- Jede berechnete Sorptionskapazität sollte einen möglichst geringen Fehler aufweisen. Das ist näherungsweise erfüllt, wenn die Summe der relativen Fehler im Minimum liegt. Dementsprechend wird das Anpassungskriterium KRT definiert.

$$\mathrm{KRT} = \sum_{k=1}^{m} \frac{\sigma_k}{\sigma_{m,k}} \left(\text{für alle } q_{m,k} > 0\right) \tag{3.43}$$

Da die Anpassung über Konzentrations- und Beladungsbereiche erfolgt, sollte zur Überprüfung der Stützstellen der Quotient, bzw. dessen Logarithmus, zwischen vorgegebener Beladung und Berechnungsergebnis herangezogen werden. Die mittlere Abweichung beschreibt deren Mittelwert über die für die Stützstellen berechneten Absolutwerte. Zusätzlich kann aber auch die maximale Abweichung beurteilt werden.

$$\begin{aligned} s_{mitt} &= \frac{1}{m}\sum_{k=1}^{m}\left|\log\left(\frac{q_{F,k}}{q_{m,k}}\right)\right| \longrightarrow 1 \\ s_{max} &= \max\left(\left|\log\left(\frac{q_{F,k}}{q_{m,k}}\right)\right|\right) \longrightarrow 1 \end{aligned} \tag{3.44}$$

Bei vollständiger Anpassung gilt:

$$\begin{aligned} s_{mitt} = s_{max} &= 1 \\ \mathrm{KRT} &= 0 \end{aligned} \tag{3.45}$$

Der relative Anpassungsfehler wird durch einfache Umformung bestimmt:

$$s_{rel,mitt} = 10^{(s_{mitt}-1)} \tag{3.46}$$

und analog ergibt sich für $s_{rel,max}$. Mittels dieser drei Anpassungskriterien kann die optimale Anzahl von Sorptionsoberflächen und deren zugehörige Gleichgewichtskonstanten iterativ ermittelt werden. Ein Anpassungsalgorithmus kann jedoch noch nicht explizit angegeben werden. Das bedeutet:

- Zuerst sollte nur ein Langmuiransatz angepasst werden.
- Werden weitere Ansätze hinzufügt, sollte man deren Sorptionskonstanten höher und niedriger als beim vorangegangenen Optimum wählen.
- Man ändere jeweils eine Konstante, ausgehend von Schritten in Größenordnungen, schrittweise bis der Anpassungsfehler (KRT, $s_{rel,mitt.}$, $s_{rel,max}$) wieder ansteigt.
- Nach Überschreiten eines minimalen Anpassungsfehlers, halbiere man die Schrittweite und gehe zurück u.s.w. ...(gilt für alle freigewählten Parameter)

<u>Beispiele:</u>

ANNESINI et al. (2000) beschrieben die Sorption aus der Flüssigphase von methyl-tert-butyl ether (MTBE) und tert-butyl alcohol (TBA als Verunreinigung/Begleiter von MtBE) an dem

Adsorberharz Amberlite XAD4 (styrene-divinyl-benzene polymer). Bei 20°C ermittelten sie unter verschiedenen Bedingungen die Sorptionsisothermen.

Tab. 3.10: Aus den Freundlich-Isothermenparametern übertragene Langmuirdaten

Probe	d	K_{Fr}	1/n	KRT	s_{mitt}	s_{max}	qm	q1	q2	K1	K2
	mm	{L/kg}		%			mmol/kg				
Einzelanpassung											
MtBe		8,47	0,48	1,94	2,28	7,66	23,2	21,05	2,10	-0,30	1,75
TBA		5,70	0,77	0,64	0,72	1,85	15,5	15,17	0,31	-0,30	1,60
Anpassung beider Isothermen an zwei gemeinsame Oberflächen											
MtBe		8,47	0,48	2,63	4,53	13,6	22,95	21,40	1,55	-0,20	2,05
TBA		5,70	0,77							-0,70	0,85

Die Freundlich-Isothermen wurden mit der erarbeiteten Methodik an zwei Oberflächen angepasst. Einzeldaten lagen nicht vor.

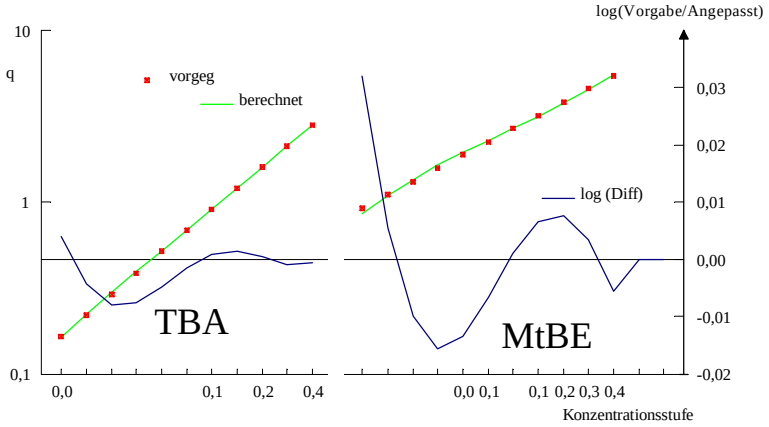

Abb. 3.18: Beispielanpassung TBA und MtBE an Adsorberharz

Die beiden Isothermen konnten auch parallel an eine Oberfläche angepasst werden. Dabei wurde vor allem für beide Komponenten die gleiche Sorptionskapazität verwendet. Diese Anpassung hatte einen geringfügig höheren Fehler. Maximale Fehler zwischen vorgegebenen und angepassten Daten treten meist an den Definitionsbereichsgrenzen auf.

3.3.4 Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen

3.3.4.1 Zusammenstellung von Sorptionskonstanten organischer Stoffe aus der Literatur

Die beschriebene Auswertung von Isothermendaten wurde auf Literaturdaten übertragen. Die auswertbaren Ergebnisse enthält Tab. 3.11.

Quellen:

a BAUMANN et al. (1994), mineralische Dichtung einer Hausmülldeponie

b RÜGNER et al. (1997), Lockergesteine aus dem Neckartal

c SONTHEIMER et al. (1985), Zusammenstellung von Literaturdaten

d ANNESINI et al. (2000), Adsorptionsversuche an Adsorberharz

e ENGLERT et al. (2000), Grundwasserleitermaterial

Tab. 3.11: Ergebnisse der Übertragung von Literaturdaten auf Gleichgewichtsmodelle

Stoffe	Adsorbens	Autor	q_{max}	q1	q2	K1	K2	lg KOW
			mmol/kg			L/mol		
Benzo(b)fluoranthen	Schluff	a	0,021010	0,020160	0,000850	7,22	9,48	6,57
Benzo(ghi)perylen						8,00	8,28	
Benzo(k)fluoranthen						9,10	11,00	6,84
Benzo(a)pyren						8,00	8,25	6,04
Fluoranthen						7,80	10,09	5,40
1.1.1-Trichlorethan	Montmorillonit		9,80	9,80		5,30		
Trichlorethen						4,87		
Trichlormethan						4,77		
Tetrachlorethen						4,55		
Phenanthren	Buntsandstein 2-4mm	b	0,003000	0,003000	0,000051	2,30	4,80	4,46
	Stubensandstein 2-4mm		0,029000	0,029000	0,000530	2,30	4,90	
	Jurakalke 2,5-3,2mm		0,050000	0,050000	0,000508	2,05	4,50	
	Muschelkalke 2,5-3,2mm		0,241000	0,235000	0,006270	2,10	4,40	
	Rhätsandstein 4-6mm		0,025	0,025	0,000033	1,30	3,90	
	Malm- 4-6mm		0,229	0,225	0,003263	2,10	4,50	
	Oberer Muschelkalk 4-6mm		1,502	1,489	0,013583	1,85	4,20	
Benzo(a)pyren	Aktivkohle F300	c	10	10	0	8,90	10,70	6,04
Naphthalen			1.580	1.360	210	4,80	6,90	3,4
1-Amino-naphthalen, pH=3			2.080	1.460	610	4,90	7,00	
PCB 1232			5.250	5.160	90	5,30	7,60	
PCB 1221			1.530	1.490	40	5,50	7,60	
Benzen			190	170	20	5,30	6,90	2,13
Toluol			1.650	1.440	210	3,80	6,30	
Hexachlorbenzen			160	150	10	7,60	9,50	6,44
Phthalsäurediethylester			1.440	950	490	4,30	6,10	
Phthalsäure-di-n-butylester			2.840	2.350	490	4,70	6,30	
Phenol			2.370	2.160	210	3,50	6,00	1,1
2,4-Dimethylphenol			3.470	3.010	460	4,00	5,90	
2,4-Dimethylphenol			3.130	2.410	710	4,10	6,10	
2-Chlorphenol			2.130	1.760	370	3,90	5,70	
MtBe	Amberlite XAD4	d	22,95	21,40	1,55	-0,20	2,05	
TBA						-0,70	0,85	
Uranin	Grundwasserleiter	e	0,010	0,010	7.10-5	4,55	6,75	

Zwischen einzelnen Substanzen an unterschiedlichen Adsorptionsmitteln korrelieren teilweise die Adsorptionskonstanten. Die maximalen Beladungen unterscheiden sich um Größenordnungen. Verallgemeinerungen sind derzeit noch nicht möglich.

3.3.4.2 Experimentelle Ergebnisse

Im Vergleich mit den Thüringer Sanden hatten die Kehrgutproben ein geringeres Sorptionsvermögen und für den Lausitzer Testsand ließ sich nur eine Langmuirfunktion bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tab.

3.12 zusammengefasst. Es fällt auf, dass die besser adsorbierende Oberfläche (q_{max2} mit lg K_2) ca. 10 % der Gesamtsorptionskapazität beträgt.

Es fällt auch die geringere Sorptionskapazität q_{max} des Kehrgutes auf, die auch aus einer Vorbelastung mit adsorbierbaren Stoffen herrühren könnte. Das in der Literatur (HAHN et al. 2000) vielfach beschriebene gute Eigensorptionsvermögen des Kehrgutes konnte an den beiden untersuchten Stichproben nicht bestätigt werden.

Tab. 3.12: Zusammenfassung der Anpassungsergebnisse von Versuchsdaten

Stoff	Material	q_1	q_2	q_3	q_{max}	K_1	K_2	K_3	Anteil q_{max2}
		mmol/kg			mmol/kg				%
Rhodamin B	Testsand 2000	15,0			15,0	1,90			
	Probe 1	97,0	4,0		101,0	2,00	4,70		3,96
	Probe 2	26,0	8,0		34,0	2,30	4,00		23,53
	Probe 3	18,0	2,0		20,0	1,80	3,60		10,00
	Probe 4	55,0	1,0		56,0	2,20	4,40		1,79
	bei Koblenz nachoptimiert	24,0 97,0	29,0 1,0		53,0 98,0	2,40 2,60	3,60 3,20		54,72 1,02
	Kehrgut A15, 2000	7,0	0,3		7,3	1,90	4,90		4,11
	Kehrgut A15, 1999	2,7	0,2		2,9	2,90	4,40		6,90
	Tonmehl	44,7	2,3	15.600	47	3,7	5,9	0	4,89
	Aktivkohle F300	*286*			286	*2,00*			
	Testsand 2001	5 ...11				*1,9*			

Das für Adsorptionsversuche verwendete Montmorillonit war industriell vorbehandelt. Die Adsorptionsversuche können deshalb nicht auf natürliche Verhältnisse übertragen werden. Es wurde deshalb alternativ Tonmehl aus Töpferton, der aus zwei Gruben bei Elsterwerda stammt, eingesetzt. Das Adsorptionsverhalten dieses nicht näher bekannten Mineralgemisches lässt sich durch drei Langmuirausdrücke beschreiben. Dabei bschreibt die sehr schwach adsorbierbare Komponente eher ein lineares Verteilungsgleichgewicht mit K_d=15 L/kg. Die Sorptionsversuche mit Aktivkohle sind methodisch noch nicht ausgereift.

3.3.5 Kalibrierung der Sorptionseigenschaften von Feststoffen mittels der Testsubstanzen

3.3.5.1 Kehrgutfeststoffe

Durch Anfärben von Feststoffen mit den ausgewählten Testsubstanzen werden diese in deren organische Phasen und Oberflächen integriert und verhalten sich wie deren übrigen Bestandteile. Das Mobilisierungsverhalten der den Testsubstanzen zugeordneten Stoffe ist dann auch über Farbstoffmessungen zu ermitteln.

<u>Vorschrift zum Anfärben von Kehrgut oder Lockergesteinsproben</u>

- Zu 30g bis 100g luftgetrocknetem Material werden zugegeben:
- 10ml 1mmol/l Sudan IV in Hexan, nach Mischen eintrocknen lassen
- 10ml 1mmol/l Solvent-Blue in Ethanol, nach Mischen eintrocknen lassen
- 5ml Rhodamin B / Uranin-Mischlösung (um 0,7 mmol/L) oder jeweils einzeln. Für das Eintrocknen der wässrigen Lösungen werden je etwa 2 Tage benötigt.

Diese Proben können dann in Adstests eingesetzt werden. Dabei wird die Octadecyloberfläche (C18) als Vergleichsstandard eingesetzt. Tab. 3.13 enthält die Ergebnisse für die geprüften Materialien.

Tab. 3.13: Elutionseigenschaften der an verschiedenen Materialien adsorbierten Testsubstanzen

Bez.	p'	Octadecyl C18	Kehrgutelution	Testsandeluate
Durchlauf	10,5	Uranin		
WEH 0	10,2		Uranin	Uranin
WEH 1	9,5		Rhodamin B	Rhodamin B
WEH 2	8,5	Rhodamin B	Sudanblau II	
WEH 3	7,5	Sudanblau II		
WEH 4	6,5	Sudan IV		
WEH 5	4,3			
WEH 6	3,2		(Sudan IV)	
WEH 7	2,1			
WEH 8	1,0			
WEH 9	0,06			
nicht eindeutig			Sudan IV	Sudanblau II und Sudan IV

Die Ergebnisse zeigt Abb. 3.19 als Gegenüberstellung der über die Adstests ermittelten Dichtefunktionen.

Die eingesetzte Färbemethode veränderte das Probematerial nicht in seinen Sorptionseigenschaften. Sowohl Kehrgut als auch der getestete Quarzsand zeigten geringere Affinitäten der Farbstoffe als der Octadecyl-Standard. Das heißt, das Sorptionsvermögen von Kehrgut ist nicht mit dem organischer Lösungsmittel vergleichbar. Stoffe, die dem Sudan IV entsprechen, werden wahrscheinlich in geringen Mengen vom Kehrgut adsorbiert. Der nichtadsorbierbare Überschuss war für die eluierten Anteile mit p' > 5 verantwortlich.

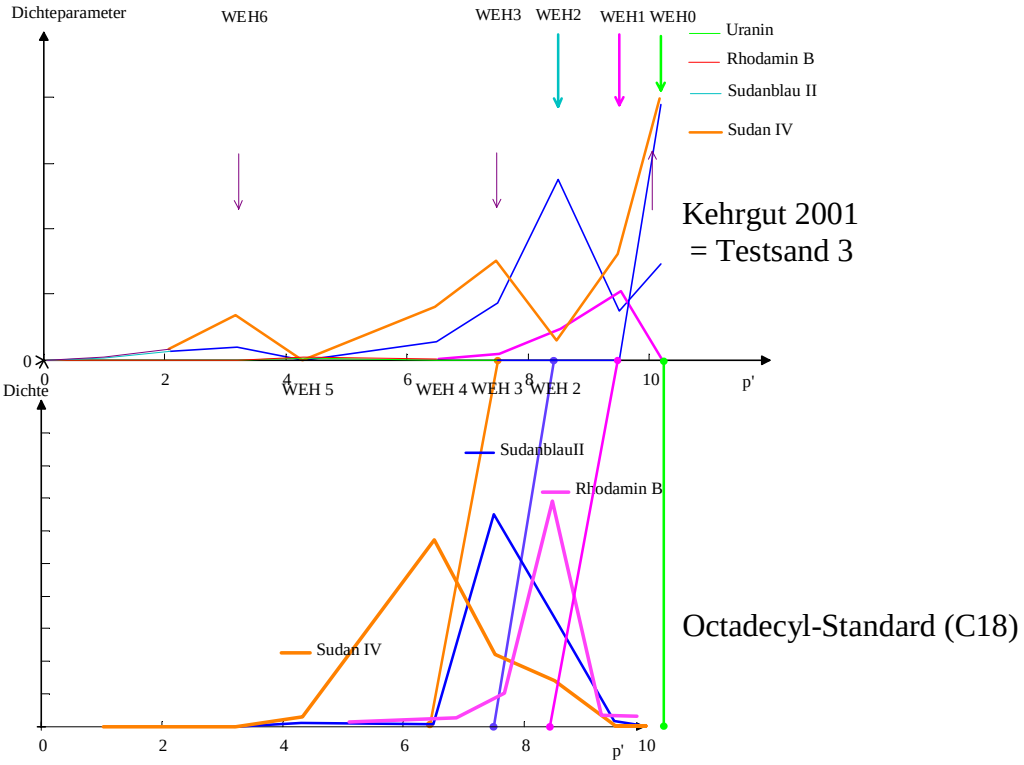

Abb. 3.19: Gegenüberstellung der Dichtefunktionen von angefärbtem Kehrgut, Testsand (nur Uranin und Rhodamin B) mit dem Octadecyl-Standard

Die einzelnen Eluatfraktionen wurden nur durch ihre UV-Spektren weiter charakterisiert. Dabei bleiben vor allem aliphatische Anteile unberücksichtigt. Wenn erforderlich, sollten diese Eluate bezüglich weiterer Inhaltsstoffe untersucht werden.

Die in der Kehrgutsuspension gelösten Stoffe bilden kontinuierliche UV-Spektren ohne auffällige Banden. Die Belastung mit farbgebenden Substanzen schwankt sehr stark.

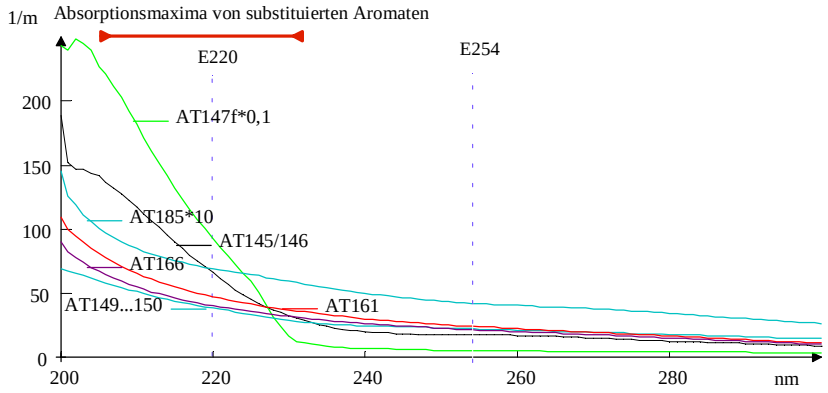

Abb. 3.20: UV-Spektren verschiedener Kehrgutsuspensionen (Bezeichnung nach Adstest-Nr.)

In Abb. 3.20 fällt auf, dass die Extinktionen besonders im kurzwelligen Bereich unterhalb von 230 nm stark ansteigen und im längerwelligen Bereich meist sehr flach verlaufen. Im kurzwelligen Bereich liegen hauptsächlich Absorptionsbanden von substituierten Aromaten, die niedermolekularen Straßenverunreinigungen oder auch hochmolekularen Huminstoffen zugeordnet werden können. Im Bereich von λ€=254 nm weisen die niedermolekularen substituierten Aromaten meist geringere Extinktionskoeffizienten auf. Ein schwächeres Absorptionsmaximum liegt meist um λ€= 260 ... 290 nm (*Phenolbuckel* vgl. Abb. 3.1-2). Mit abnehmender Elutionsmittelpolarität sollte der Anteil phenolischer Substituenten zu Gunsten von aliphatischen zunehmen. Der Extinktionskoeffizient im Bereich λ=200...230 nm sollte mit der Konzentration substituierter Aromaten korrelieren. Da die Spektrenmessung organischer Eluate im kurzwelligen Bereich (<220 nm) häufig gestört war, wird zur summarischen Erfassung der substituierten Aromaten in organischen Eluaten die Extinktionsdifferenz E_{220}-E_{254} herangezogen. Dadurch werden Polymere wie Huminstoffe, Lignine oder Polyphenole weniger stark berücksichtigt als niedermolekulare Verbindungen.

Die Gesamtbeladungen der Kehrgutbestandteile enthält Tab. 3.14. Die einzelnen Proben sind nicht direkt miteinander vergleichbar, weil unterschiedliche Vorbehandlungen angewandt worden sind. Die aus abgeschlämmten Trübstoffen bestimmten unpolaren Stoffe hatten bereits wasserlösliche Bestandteile abgegeben. Eine direkte Kehrgutuntersuchung kann aber auch durch die große Heterogenität sehr verschiedene Ergebnisse liefern (vgl. AT180, 181 mit AT182). Deren Anteil noch polarer Stoffe (WEH0, p'>10) ist dem entsprechend höher als bei den abgeschlämmten Feinbestandteilen.

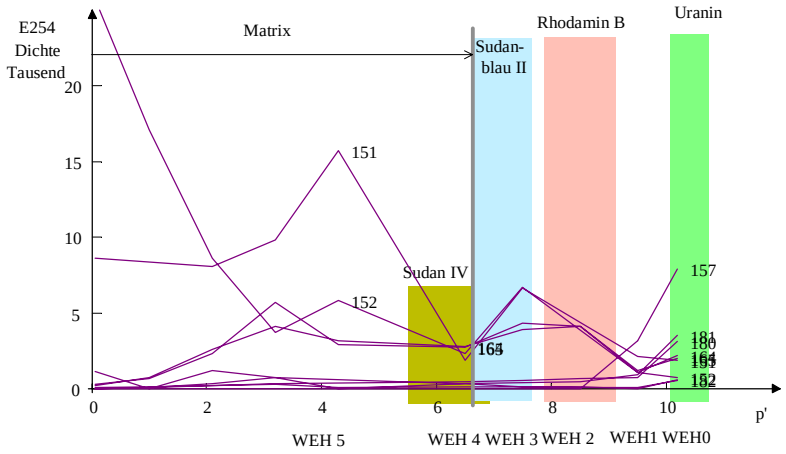

Abb. 3.21: Dichteverteilung der in Tab. 3.14 zusammengestellten Beladungen von Kehrgutbestandteilen

Der Anteil noch wasserlöslicher Stoffe ist bei den Originalkehrgutproben noch am höchsten.

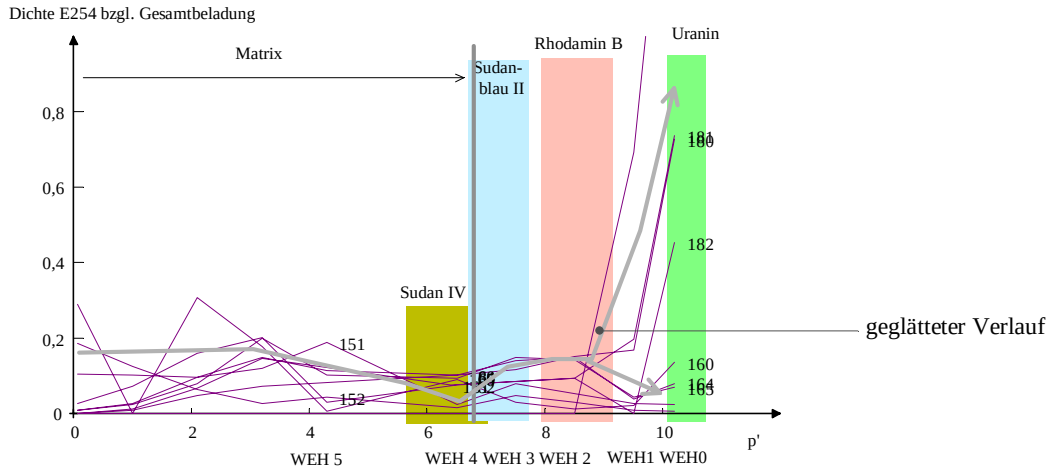

Abb. 3.22: Relative Dichteverteilung der in Tab. 3.14 zusammengestellten Beladungen von Kehrgutbestandteilen

Bei der Vorstellung, dass das Kehrgut eine aus Abgaskondensaten bestehende stark unpolare Matrix enthält, die sorptiv wirkt, müssen die Adstests die Summe aus Matrix und adsorbierten Stoffen erfassen. Die Einteilung in Matrix und adsorbierte Stoffe ist allerdings relativ willkürlich. Die Matrix sollte nicht wasserlöslich sein. Man kann p' < 7 (WEH4...WEH9) als hinreichendes Kriterium definieren. In diesem Bereich ist häufig ein Minimum in der Dichteverteilung zu beobachten.

Im sichtbaren Spektum kann gelegentlich in ethanolischen Fraktionen eine Bande um 660 nm beobachtet werden, die der Matrix zugerechnet wird.

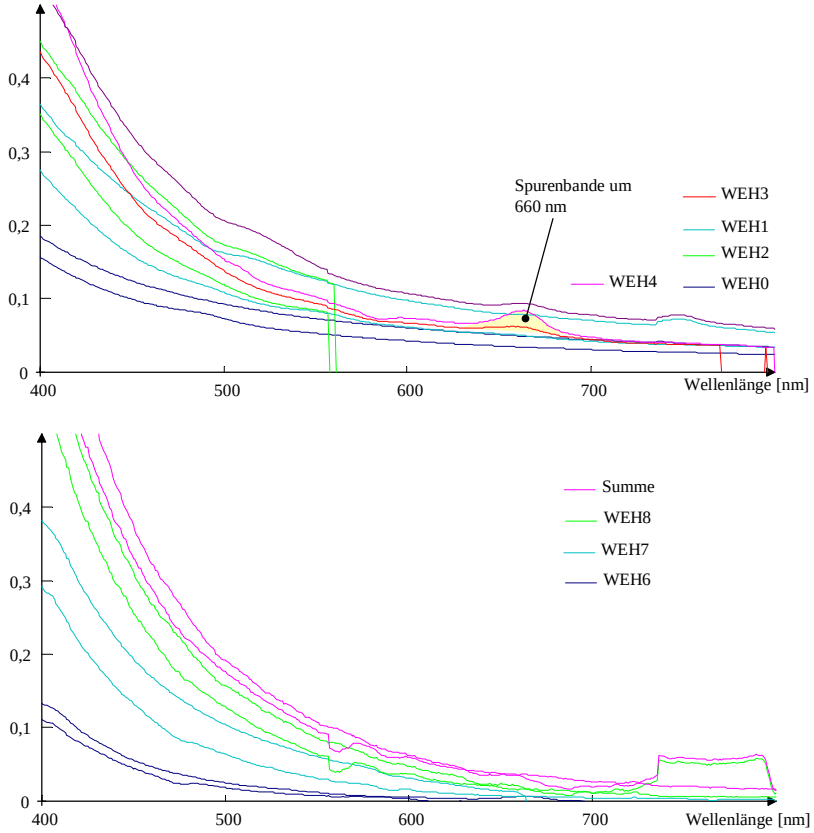

Abb. 3.23: Spektren im visuellen Bereich mit Kennzeichnung einer Spurenbande um 660nm

Dieser unpolare Anteil liegt praktisch an der Nachweisgrenze. Welche Stoffe diese Spurenbande verursachen ist z.Z. noch unklar. Die Beladungen der untersuchten Kehrgutbestandteile enthält Tab. 3.14.

Tab. 3.14: Zusammenfassung der Elutionsversuche (Adstests) von Kehrgut mit deren Beladungen [in m^2/kg]

Test	Nr.	Datum	E_{254}	E_{220}	E_{220}-E_{254}	E_{254}	E_{220}-E_{254}
			gesamt [in m^2/kg]			Matrix	
Kehrguttrübstoffe A15 vom 8.5.2000 (A)	151	12.07.2000	83.583	193.625	110.042	73.634	103.580
Kehrguttrübstoffe A15 von 1999 (B)	152	12.07.2000	138.233	222.771	84.538	124.360	76.377
abschlämmbare Stoffe aus der Kehrgutsuspension 2000	157	15.11.2000	4.580	8.650	4.070		
abschlämmbare Stoffe aus der Kehrgutsuspension 2000	160	15.11.2000	3.940	4.793	853	3.567	553
abschlämmbare Stoffe aus der Kehrgutsuspension 2000	164	22.11.2000	27.371	40.540	13.169	18.030	7.074
abschlämmbare Stoffe aus der Kehrgutsuspension 2000	165	22.11.2000	28.806	41.673	12.867	18.930	7.008
Kehrgut 4/2001, Lsm. behandelt ohne Farbstoff	180	18.04.2001	4.260	6.633	2.373	1.695	675
Kehrgut 4/2001, original	181	18.04.2001	4.768	7.563	2.795		
Kehrgut 4/2001, original, w.d.h. AT181	182	25.04.2001	1.367	1.969	602	940	340

3.3.5.2 Gelöste Stoffe in den Kehrgutsuspensionen

Bei der Bildung von Straßenoberflächenwasser gehen Stoffe aus dem Kehrgut in die wässrige Phase über. Der unpolare Anteil kann durch den Adstest an Octadecyl (C 18) charakterisiert werden. Abb. 3.3-9 zeigt die Verteilungsfunktionen dieser Stoffe.

Die Verteilungsfunktionen bestätigen die Abnahme der Wasserlöslichkeit mit zunehmender Unpolarität. Der Gesamtanteil dieser unpolaren Stoffe, gemessen als E_{254}, liegt meist unter 10 % der in der Lösung gemessenen Werte, weshalb deren Differenzbestimmung bei der Adsorption an den Octadecyl- oder Phenylsäulen praktisch nicht möglich war.

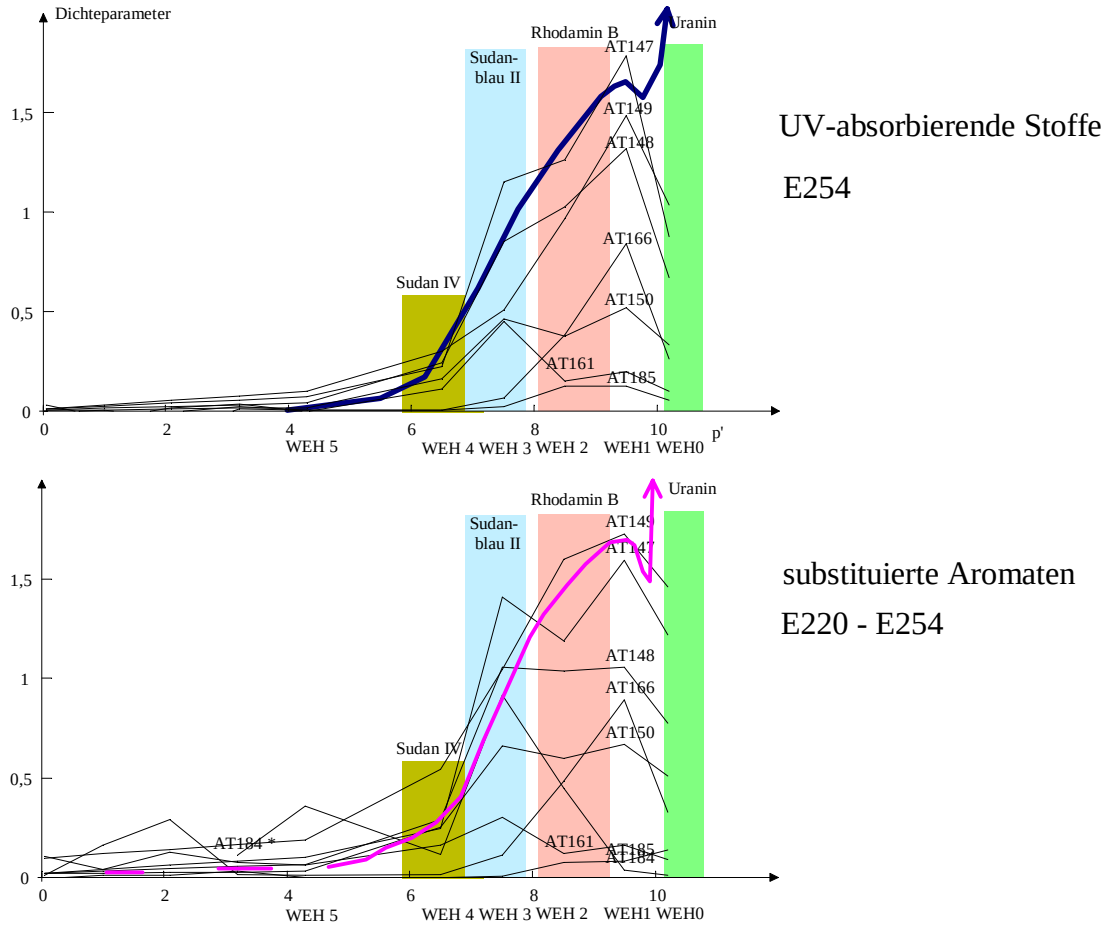

Abb. 3.24: Verteilungsfunktionen und Summenkurven UV-absorbierbarer unpolarer Stoffe (als E254) aus dem echt gelösten Anteil der Kehrgutsuspensionen. Die Sorptionseigenschaften der Testfarbstoffe wurden in den Hintergrund eingezeichnet.

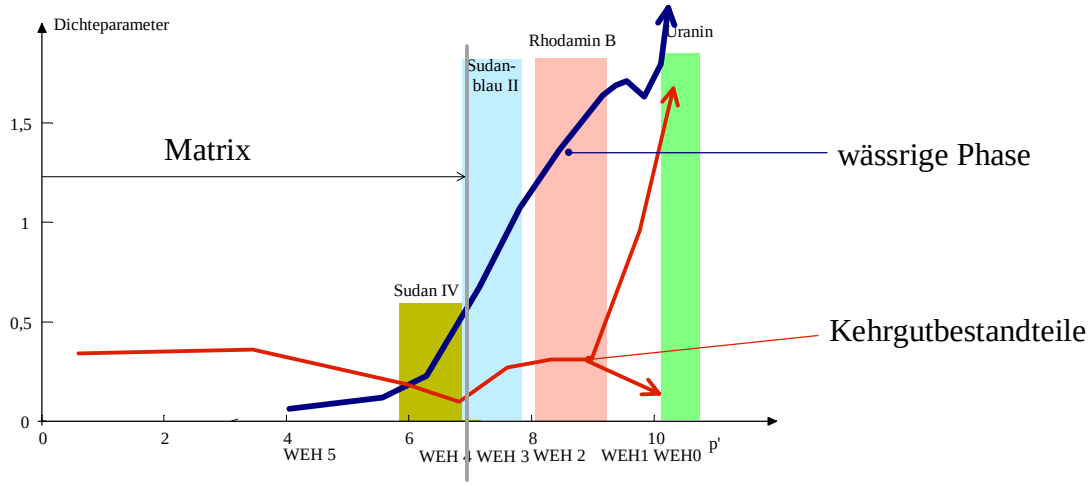

Abb. 3.25: Vergleich der mittleren Verteilungsfunktionen (E254) der an C18 adsorbierbaren Kehrgutlösungsbestandteile mit der mittleren Verteilungfunktion aus dem Kehrgut eluierbarer Stoffe

Das Kehrgut setzt bei seiner Mischung mit Wasser hauptsächlich Stoffe frei, die den Testsubstanzen Uranin, Rhodamin B und Sudanblau II entsprechen. Die Säulenversuche belegten, dass Sudanblau II nicht mobil genug für längere Transportwege im Grundwasserleiter ist. Das Eigensorptionsvermögen des Kehrgutes reicht nicht aus, Stoffe der *Rhodamin B* - und *Uranin*-Gruppen zu binden.

Zur Quantifizierung der Stofffraktionen werden die Summenkurven ausgewertet.

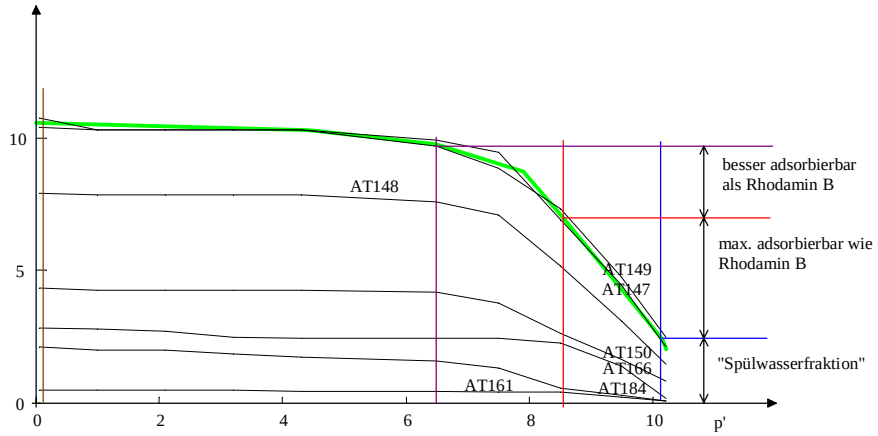

Abb. 3.26: Summenkurven der Adstests mit Kehrgutsuspensionen

Die Adstests AT184, AT145 und AT146 wurden dazu nicht ausgewertet (Genauigkeitsprobleme). Aus den Kurven der Abb. 3.26 werden für bestimmte p' die kumulierten Werte abgelesen (Tab. 3.15).

Tab. 3.15: Zusammenfassung einzelner kumulierter Extinktionswerte

Nr.	Beschreibung	p'=10,2		p'=8,5		p'=6,5		p'=0,06	
		E254	E220	E254	E220	E254	E220	E254	E220
AT147	Kehrgutsuspension A15 vom 8.5.2000 (A1)	0,878	2,096	3,392	6,916	4,768	9,948	4,960	10,442
AT148	Kehrgutsuspension A15 vom 8.5.2000 (A2)	0,668	1,443	2,619	5,168	3,708	7,607	3,804	7,923
AT149	Kehrgutsuspension A15 von 1999 (B1)	1,035	2,495	3,040	7,310	3,845	9,705	4,095	10,770
AT150	Kehrgutsuspension A15 von 1999 (B2)	0,328	0,834	1,069	2,643	1,689	4,168	1,730	4,340
AT161	Wasser der Kehrgutsuspension 2000	0,030	0,056	0,311	0,568	0,865	1,581	0,903	2,109
AT166	Wasser der Kehrgutsuspension 2000	0,078	0,175	1,048	2,252	1,115	2,438	0,957	2,807
AT184*	Kehrgutsuspension, zu geringes Volumen	0,001	0,013	1,200	1,680	2,159	3,673	5,321	12,336
AT185	**Kehrgutsuspension, großes Volumen**	**0,015**	**0,055**	**0,227**	**0,397**	**0,248**	**0,420**	**0,273**	**0,487**

Aus den Differenzen erhält man die Extinktionswerte für die in diesem Bereich liegenden Pseudokomponenten. Da die Fraktion WEH0 (Wasser) eine Spülfraktion darstellt, wird sie in der gesamten unpolaren Fraktion nicht berücksichtigt.

Die Fraktion

- p'=10,2...8,5 entspricht dem Rhodamin und polarerer Stoffe
- p'=8,5..6,5 entspricht unpolarerer Stoffe, die dem Sudanblau II und dem Sudan IV zugeordnet werden können.

Tab. 3.16: Aus den Summenkurven entwickelte Pseudokomponenten [m^{-1}]

Nr.		max. adsorbierbar wie RhB p'=10,2...8,5			besser adsorbierbar als RhB p'=8,5..6,5			Gesamt p'=9,5 ...0,06		
		E254	E220	E220-E254	E254	E220	E220-E25	E254	E220	220-E254
AT147	Kehrgutsuspension A15 vom 8.5.2000 (A1)	2,514	4,820	2,306	1,376	3,032	1,656	4,082	8,346	4,264
AT148	Kehrgutsuspension A15 vom 8.5.2000 (A2)	1,950	3,724	1,774	1,089	2,440	1,350	3,135	6,480	3,344
AT149	Kehrgutsuspension A15 von 1999 (B1)	2,005	4,815	2,810	0,805	2,395	1,590	3,060	8,275	5,215
AT150	Kehrgutsuspension A15 von 1999 (B2)	0,741	1,809	1,068	0,619	1,525	0,906	1,401	3,506	2,105
AT161	Wasser der Kehrgutsuspension 2000	0,281	0,512	0,231	0,554	1,013	0,459	0,873	2,053	1,180
AT166	Wasser der Kehrgutsuspension 2000	0,970	2,076	1,107	0,067	0,186	0,119	0,879	2,632	1,753
AT184*	Kehrgutsuspension, zu geringes Volumen	1,198	1,667	0,469	0,959	1,993	1,033	5,319	12,323	7,004
AT185	Kehrgutsuspension, großes Volumen	0,212	0,342	0,130	0,021	0,023	0,002	0,258	0,431	0,173

Die niedrigen Extinktionsgrößen können nur nach entsprechender Aufkonzentration (Adstest) gemessen werden. Das erklärt auch deren Nichtnachweisbarkeit durch Differenzmessungen (nach der Säule -vor der Säule).

Die Kehrgutsuspensionen der AT147 bis AT166 wurden mit einem Phasenverhältnis z=10 hergestellt. Erst für das Kehrgut 2001 (AT184 und AT185) konnte das dem Straßenoberflächenwasser äquivalente Phasenverhältnis (entspricht etwa 5 g/L) eingesetzt werden. Dementsprechend niedriger belastet sind diese Modellwässer.

Das Problem der Umrechnung von Extinktions- auf Konzentrationsgrößen ist noch nicht geklärt. Es wird daher eine sehr grobe Schätzung versucht. Die Absorptionsbanden von substituierten Aromaten weisen im Bereich 200...250 nm maximale Extinktionskoeffizienten um 1500...12000 m^2/mol auf (Autorenkollektiv 1971, Arbeitsberichte). Die Banden sind meist relativ schmal. Für die spezifische Extinktion des Stoffgemisches wird einfach ein spezifischer Extinktionskoeffizient von

ε_{220} - ε_{254}= 1000 m^2/mol definiert.

Zur Unterscheidung von substituierten Aromaten, die meist bei 254 nm eine niedrige Absorption aufweisen, kann auch die Differenz E_{220}- E_{254} verwendet werden. Damit entspräche eine Extinktionseinheit von 1 m^{-1} etwa einer Konzentration von 0,001 mmol/L = 1 µmol/L oder bei einer Molmasse für die chromophore Molekülgruppe von 100 g/mol entspräche dieses 100µg/L. Die nicht UV-absorbierenden Stoffe, wie Aliphaten werden dabei nicht berücksichtigt. Diese Schätzung erfasst aber trotzdem summarisch mehr Stoffe, als bei umfangreichen Einzelstoffuntersuchungen erhalten werden.

Für die Kehrgutsuspensionen lassen sich die Größenordnungen dieser Stoffe schätzen:

Tab. 3.17: Orientierungskonzentrationen für Pseudokomponenten in den Kehrgutsuspensionen

Pseudokomponente	E_{220}-E_{254}	geschätzte Konzentration	
	1/m	mmol/L	mg/L
schwach adsorbierbar, d.h. schlechter als Rhodamin B	0,040	0,00004	0,004
wie Rhodamin B adsorbierbar	0,130	0,00013	0,013
sehr gut adsorbierbar, d.h. besser als Rhodamin B	0,002	0,000002	0,0002

Diese Beschaffenheit wird dem Modellszenario in Pkt.4.2 zugrunde gelegt.

3.3.6 Parameter für die Kationensorption

3.3.6.1 Experimentelle Möglichkeiten

Die Sorption von Kationen, speziell Schwermetallen, wurde in Batchversuchen und mit einer Fluidzirkulationsanlage untersucht. Die Sorptionsversuche mit Kupfer brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Die bereits in Dok2000 beschriebenen experimentellen Methoden erlaubten noch keine quantitative Bestimmung von Sorptionsdaten (Abb. 3.27).

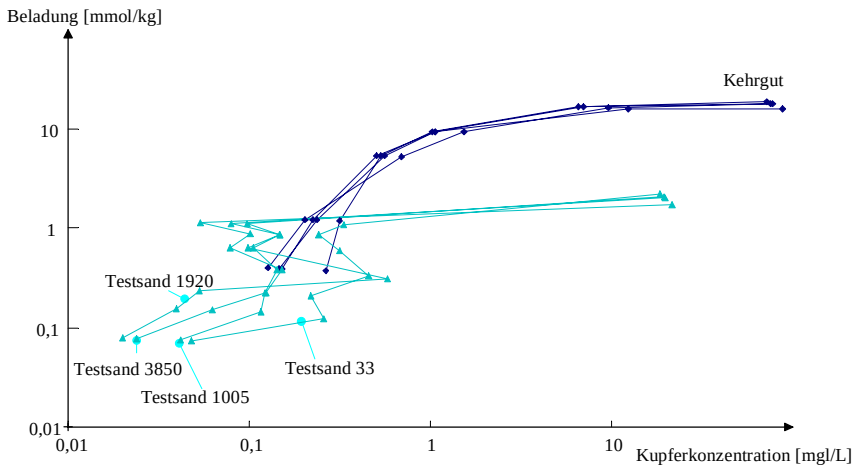

Abb. 3.27: Adsorptionsisothermen von Kupfer an Kehrgut (1999) und einem Testsand

Die in Batchversuchen ermittelten Daten enthält Tab. 3.18. Der untersuchte Einfluss von Tausalzen war widersprüchlich.

Tab. 3.18: Ergebnisse der Batchversuche: Langmuirkonstanten für Kehrgut und Testsand

Ansatz	Ltf [µS/cm]	q_{L1} [mmol/kg]	q_{L2} [mmol/l]	10^3 K [L/mol]	lg K
1 Kehrgut (1999)	100	17,8	0,035	28,57	5,46
2 Kehrgut (1999)	1.000	18,7	0,085	11,76	4,07
3 Kehrgut (1999)	2.000	17,9	0,240	4,17	3,60
4 Kehrgut (1999)	4.000	17,9	0,097	10,31	4,01
5 Sand	33	2,22			
6 Sand	1.000	2,08			
7 Sand	2.000	1,74			
8 Sand	4.000	2,03			

Die Versuche in Batchansätzen hatten folgende Nachteile:

- Zerstörung des Bodengefüges
- Energieeintrag durch Schütteln
- Problematische Abtrennung von Feststoffen aus der Suspension

In der REV-Fluidzirkulationsanlage lassen sich definierte Strömungsbedingungen an der Kornoberfläche einstellen, was im Schüttelversuch nicht möglich ist. Unter geeigneten Versuchsbedingungen können auch die kinetische Parameter bestimmt werden. Abb. 3.28 zeigt die in Dok2000 näher beschriebene Versuchsanordnung.

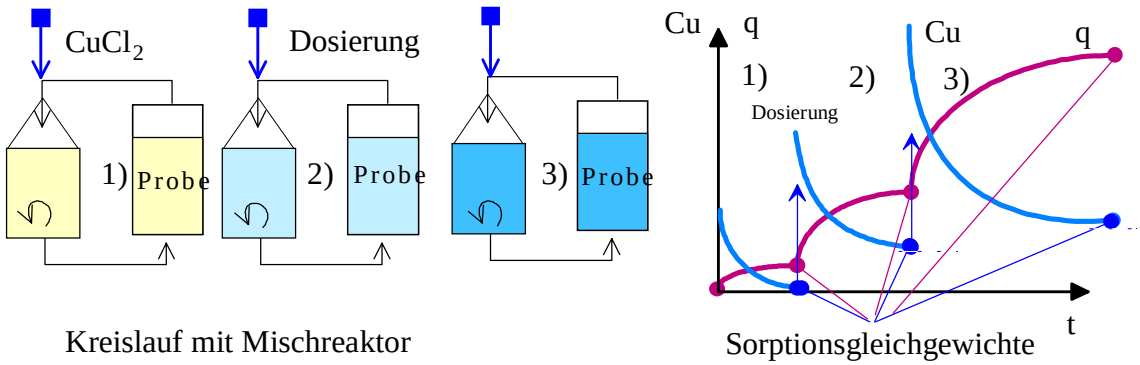

Abb. 3.28: Versuchsanordnung in der Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung der Gleichgewichtseinstellung einer Probe mit Kupferionen

Die bei der Kationensorption von Böden und Lockergesteinen im Spurenbereich zu berücksichtigenden Einflußfaktoren überstiegen den Rahmen der zur Verfügung stehenden Versuchskapazitäten. Die in Dok2000 beschriebene Methodik bietet eine gute Grundlage für intensive weitere Versuche.

3.3.6.2 Übertragung von experimentell gewonnenen Isothermendaten auf geochemische Modelle

Alternativ zur experimentellen Bestimmung von Parametern zur Kationensorption müssen die in geochemischen Rechenprogrammen implementierten Erfahrungswerte (Stand des Wissens) genutzt werden. Mit experimentellen Daten lassen sich die dort zusammengestellten Größen an die Gegebenheiten anpassen oder ergänzen.

Aus der Definition des Oberflächengleichgewichtes (SOH, bzw. SO^-) leitet sich für die Sorption zweifach geladener Kationen (Me = Cu, ...) ab:

$$\frac{c_{SOMe+} \cdot c_{H+}}{c_{Me2+} \cdot c_{SOH}} = K_{Me} \tag{3.47}$$

oder

$$\lg \frac{c_{SOMe+}}{c_{SOH}} - \lg c_{Me2+} = \lg K_{Me} + pH \tag{3.48}$$

Und vereinfacht, auf die Sorption eines Kations und unter Beachtung der dabei zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze bezogen, ergibt sich:

$$\begin{aligned} q_{max} &= c_{SOH} + c_{SOMe+} \\ q &= c_{SOMe+} \\ c_{SOH} &= q_{max} - q \end{aligned} \tag{3.49}$$

Gl.(3.49) geht in eine Isotherme vom Langmuir-Typ über:

$$q = q_{max} \frac{10^{\lg K + pH} \cdot c_{Me}}{1 + 10^{\lg K + pH} \cdot c_{Me}} \tag{3.50}$$

mit der Sorptionskonstante:

$$\lg K = \lg K_{Me} + pH \tag{3.51}$$

Damit lassen sich die tabellierten Konstanten mit den im Versuch bestimmten Daten vergleichen. Die pH-Werte der Kehrgutsuspensionen lagen um pH=7,7..7,8. Daraus berechnet sich für die Kupfersorption an Eisenhydroxiden:

- lg K = 10,6 stark bindende Oberflächenplätze
- lg K = 8,3 schwach bindende Oberflächenplätze

Am Kehrgut wurde eine etwas geringere Affinität bestimmt:

- lg K ≈ 4

Wegen des Einflusses konkurrierender Sorptionsgleichgewichte können in den Experimenten nur *scheinbare Gleichgewichtskonstanten*, die unter dem jeweiligen chemischen Milieu gelten, bestimmt werden.

3.3.6.3 Konstanten aus dem Basisdatensatz Wateq4f (PHREEQC)

Die Reaktionsgleichungen und die zugehörigen Konstanten wurden den Basisdatensätzen entnommen. Sie werden standardmäßig zur Beschreibung von Kationensorption und -austausch verwendet.

- Ionenaustausch

```
H+   +  X- = HX          log_k          1.0
Fe+2 + 2X- = FeX2        log_k          0.44
Cu+2 + 2X- = CuX2        log_k          0.6
Zn+2 + 2X- = ZnX2        log_k          0.8
Cd+2 + 2X- = CdX2        log_k          0.8
```

- Oberflächenkomplexe

```
Hfo_sOH + H+       = Hfo_sOH2+          log_k  7.29    # =  pKa1,int
Hfo_sOH      = Hfo_sO- + H+             log_k -8.93    # = -pKa2,int
Hfo_wOH + H+       = Hfo_wOH2+          log_k  7.29    # =  pKa1,int
Hfo_wOH      = Hfo_wO- + H+             log_k -8.93    # = -pKa2,int
```

```
Hfo_sOH + Ca+2 = Hfo_sOHCa+2              log_k  4.97
Hfo_wOH + Ca+2 = Hfo_wOCa+ + H+           log_k -5.85

Hfo_sOH + Cd+2 = Hfo_sOCd+ + H+           log_k   0.47
Hfo_wOH + Cd+2 = Hfo_wOCd+ + H+           log_k  -2.91
Hfo_sOH + Zn+2 = Hfo_sOZn+ + H+           log_k   0.99
Hfo_wOH + Zn+2 = Hfo_wOZn+ + H+           log_k   -1.99
Hfo_sOH + Cu+2 = Hfo_sOCu+ + H+           log_k   2.89
Hfo_wOH + Cu+2 = Hfo_wOCu+ + H+           log_k   0.6
```

- Nebenreaktion: Komplexbildung mit Huminstoffen

```
Cu+2 + Fulvate-2   =     CuFulvate        log_k     6.2
Cu+2 + Humate-2    =     CuHumate         log_k     6.2
```

3.3.6.4 Übertragung von Gleichgewichtskonstanten aus der Literatur

Bei der Auswertung von Untersuchungen anderer Bearbeiter müssen die jeweiligen Versuchsansätze und theoretischen Grundlagen eingehend berücksichtigt werden. Dabei können auch die für die Adsorption organischer Stoffe entwickelten Anpassungsverfahren eingesetzt werden.

HUBER et al. (1994) untersuchten die Durchbruchskurven von Schwermetallen, die, an mit verschiedenen Materialien gefüllten Filtern, adsorbiert worden sind. Über das Durchbruchsbettvolumen berechneten sie die K_d-Werte. Diese Ergebnisse kann man in Langmuir-Ausdrücke transformieren, wenn man für den beladenen Teil des Materials ein Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration c_0 annimmt und die Kationenaustauschkapazität KAK als maximale Beladung interpretiert Gl.(3.52):

$$q(c_0) = K_d \cdot c_0 \approx KAK \frac{K \cdot c_0}{1 + K \cdot c_0} \tag{3.52}$$

Daraus erhält man durch Umformen die Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{1}{\frac{KAK}{K_d} - c_0} \tag{3.53}$$

Aus den Ergebnissen folgen die tabellierten Gleichgewichtskonstanten (Tab. 3.19):

Tab. 3.19: Gleichgewichtskonstanten aus HUBER et al. (1994) übertragen

Festphase	q	KAK (eq)	lgK lg(L/mol)]		
	m^2/kg	mmol/kg	Cd	Pb	Cu
Quarz	11,1	6	2,65	2,74	2,42
K-Fs (Feldspat)	12,8	11	2,26	2,59	2,62
Na-Fs (Feldspat)	13,0	19	2,14	2,38	2,42
Kalk (Kalksand)	6,8	101	1,84	1,83	1,82
Fe/Mn (Oxidhydrat, WW)	63.000	493	1,24	1,26	1,24

Die Bestimmung von Durchbruchskurven unter definierten Bedingungen kann als eine Alternativmethode zur Bestimmung von Sorptionskonstanten eingesetzt werden.

Die Biosorption von Cu, Zn, Cd und Fe aus einer Vielkomponentenlösung untersuchten KRATOCHVIL und VOLESKY(2000) in einer durchflossenen Säule, die mit einem Biosorbent (aus der Alge *Sargassum* hergestellt, in der mit Ca beladenen Form) gefüllt war. Es wurde dabei der

- konkurrierende Ionenaustausch,
- die Elution toxischer Elemente von der Säule und deren Konzentrationsspitzen im Ablauf untersucht und
- mit einer Modellrechnung verglichen (für diese Auswertung nicht von Interesse).

Die Experimente bestätigten, dass Zink zuerst durchbrach, gefolgt von Cadmium und Kupfer. Wenn binäre Mischungen von 30 mg/L Cu und 4 mg/L Cd oder Zn die Säule passierten, überstiegen im Ablauf Zn und Cd die Zulaufkonzentration. Das heißt, es ergibt sich eine Affinitätsreihenfolge:

Cu > Ca > Cd > Zn > Fe.

Aus den Ergebnissen berechneten sie Gleichgewichtskonstanten für das Ionenaustauschgleichgewicht (Tab. 3.20).

Tab. 3.20: Binäre Gleichgewichtskonstanten für den Ionenaustausch von Schwermetallen gegen Eisen(II) an Sargassum-Biomasse nach KRATOCHVIL & VOLESKY(2000)

Gleichgewichtskonstante	K_{CuFe}	K_{CaFe}	K_{CdFe}	K_{ZnFe}
K	6,7	3,333	2,258	1,508
log K	*0,82*	*0,52*	*0,35*	*0,178*

Die Gleichgewichtskonstanten verschiedener binärerer Systeme müssen untereinander kompatibel sein, da die binären Austauschkonstanten aus der Differenz der jeweiligen freien Bindungsenthalpien berechnet werden. Deshalb können diese auf andere binäre Systeme übertragen werden. Die Daten von KRATOCHVIL & VOLESKY(2000) wurden mit äquivalenten Konstanten aus dem Basisdatensatz des geochemischen Berechnungsmodells PhreeqC in Tab. 3.21 verglichen.

Tab. 3.21: 3.3-13 Vergleich der binären Gleichgewichtskonstanten von KRATOCHVIL und VOLESKY(2000) mit dem Basisdatensatz von Phreeqc

Basisdatensatz Phreeqc			Austausch gegen Eisen		
EXCHANGE_SPECIES	**log_K**		**lg K_{MeFe}**	KRATOCHVIL & VOLESKY(2000)	
Ca+2 + 2X- <-> CaX2	0,80		0,80	<	*0,52*
Mg+2 + 2X- <-> MgX2	0,60		0,60		
Sr+2 + 2X- <-> SrX2	0,91		0,91		
Ba+2 + 2X- <-> BaX2	0,91		0,91		
Mn+2 + 2X- <-> MnX2	0,52		0,52		
Fe+2 + 2X- <-> FeX2	0,44		0,00	def.	**0,00**
Cu+2 + 2X- <-> CuX2	0,60		0,16	<	*0,82*
Zn+2 + 2X- <-> ZnX2	0,80		0,36	>	*0,18*
Cd+2 + 2X- <-> CdX2	0,80		0,36	=	*0,35*
Pb+2 + 2X- <-> PbX2	1,05		0,61		

Es gibt keinen allgemeingültigen Unterschied (konstante Abweichung zwischen den Sorbenzien für alle Species) zwischen dem Ionenaustausch (Berechnung mit PhreeqC) und dem Ionenaustausch an Biomasse. Die Affinitätsreihenfolge bei der Sorption an Biomasse unterscheidet sich von der an Eisenhydroxidoberflächen, die der Basisdatensatz von PhreeqC enthält.

Die zusammengestellten Ergebnisse ermöglichen bei Bedarf die Modellierung weiterer Sorptionsgleichgewichte durch Ergänzung des Datensatzes geochemischer Berechnungsmodelle (PhreeqC, PARKHURST & APPELO 1999)).

3.4 Modellsuspensionen als Straßenoberflächenwasser

3.4.1 Batchversuche mit Kehrgut

Durch die Herstellung definierter Modellsuspensionen aus Kehrgut und deionisiertem Wasser lassen sich Probleme, die durch schwankende Straßenoberflächenwasserbeschaffenheit verursacht werden,

weitgehend beheben. Insbesondere muß für befristete Untersuchungsprogramme die Vergleichbarkeit von experimentellen Daten gesichert werden. Das von Kehrmaschinen gesammelte feuchte bis schlammige Material kann durch Einfrieren konserviert oder durch Lufttrocknung für die Versuche vorbereitet werden.

Auf der Straßenoberfläche und in den Regenwasserablaufanlagen kommt es bei Niederschlagsereignissen zur intensiven Vermischung der abgelagerten Schmutzstoffe, die dem Kehrgut entsprechen. Für das sich einstellende Phasensystem sind drei Größen entscheidend:

- Turbulenz
- Kontaktzeit
- Phasenverhältnis.

Wenn Turbulenz und Kontaktzeit so gewählt werden, dass sich annähernd ein Phasengleichgewicht einstellt, sind die entscheidenden beschaffenheitsbestimmenden Größen

- die Kehrgutkonzentration als Phasenverhältnis z und
- die Tausalzkonzentration in der Modellsuspension.

Das für die Niederschläge repräsentative Phasenverhältnis lässt sich durch Bilanzierung der Kehrgutmengen unter Nutzung von Regenstatistiken abschätzen, was sehr aufwendig und dennoch nicht sehr genau ist. Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Beschaffenheit von Straßenoberflächenwässern mit derjenigen von Verdünnungsreihen mit Kehrgut zu vergleichen. Diese Methode wird empfohlen. Dabei können zusätzlich der Einfluss von erhöhten Tausalzkonzentrationen und das Sorptionsvermögen durch Farbstoffzugabe beachtet werden.

Versuchsbeschreibung:

Für die Erstbewertung und Auswahl von Feststoffproben werden in Anlehnung an die Methode DIN 38 414-S4 einfache *Batchversuche* konzipiert, bei denen nach 2-stündigem Schütteln in verschiedenen Phasenverhältnissen die Eluatbeschaffenheit bestimmt werden. In Orientierungsversuchen genügt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes.

Das Phasenverhältnis Wasser/Probe bestimmt entscheidend das Absetzverhalten und den Stoffübergang in die wässrige Phase der entstehenden Suspension. Einen Überblick über phasenverhältnisabhängige Eigenschaften der Kehrgutsuspension erhält man durch Versuche mit geometrisch steigendem Phasenverhältnis z. Zur Einstellung des Phasengleichgewichtes, d.h. bis zur Konstanz von pH und elektrischer Leitfähigkeit werden bis zu 3 Tagen Schüttelzeit benötigt. Da bei einem Niederschlagsereignis eine derart intensive Vermischung praktisch nicht auftritt, wird auf eine Schüttelzeit von 2 Stunden orientiert. Das Absetzverhalten und die durch Kolloide verursachte Resttrübung wird dabei in Imhofftrichtern und durch Trübungsmessung halbquantitativ erfasst. Durch Zugabe von Tausalz können Winterdienstfolgen zusätzlich berücksichtigt werden.

Gegenüber den Methoden der Bodenkunde und Altlastensanierung wird deionisiertes Wasser in einem größeren Überschuss eingesetzt. Die einzelnen Randbedingungen der Untersuchung (Phasenverhältnisse, Schüttelzeiten, Analysenparameter) können den jeweiligen Gegebenheiten und der konkreten Aufgabenstellung angepasst werden.

Durchführung:

In Plaste- oder Glasflaschen werden 4 Proben mit unterschiedlichen Phasenverhältnissen z angesetzt:

200g	Feststoff	300g . Wasser	(z=1,5)
20g	Feststoff	200g . Wasser	(z=10)
2g	Feststoff	200g . Wasser	(z=100)
1g	Feststoff	1000g . Wasser	(z=1000) oder
1g	*Feststoff*	*500g . Wasser*	*(z=500)*

Der Feststoff wird ungetrocknet, evtl. zerkleinert und als Fraktion < 2 mm, eingesetzt. Gleichzeitig ist der Trockenrückstand zu bestimmen.

- Für die Herstellung einer Modellsuspension für Straßenoberflächenwasser wird die Schüttelzeit auf maximal 2 h begrenzt.
- Für Untersuchungen des Phasengleichgewichtes ist bis zur pH- und Ltf-Konstanz (ca. 2...3 Tage) zu schütteln.

In der sedimentierten Aufschlämmung werden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit gemessen.

Die absetzbaren Stoffe können anschließend zeitabhängig in Imhofftrichtern bestimmt werden (anfangs 15 .. 30 s, dann im Minuten, Stunden Abstand, ggf. bis zu mehreren Tagen). Aus der Lösung (oberer Zentimeter) lassen sich nach visueller Einschätzung Proben zur Trübungsmessung abpipettieren.

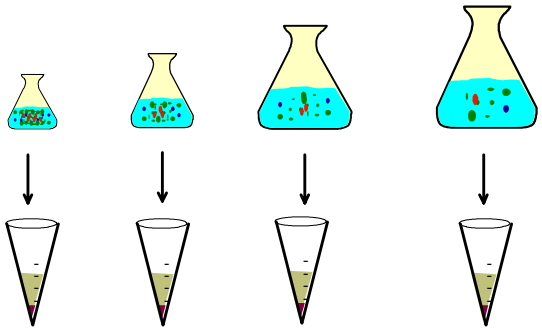

Abb. 3.29: Batch-Ansätze mit geometrisch steigendem Phasenverhältnis (flüssig/fest) z

Im Einzelfall können aus der wässrigen Phase weitere Inhaltsstoffe bestimmt werden (z.B. Fe, Fe^{2+}, Al, Ca, Mg, Sr, Mn, Na, K, SiO_2, SO_4, F, Cl, NO_3, PO_4, UV-Spektrum, DOC, Spurenstoffe). Allgemein kann man sich meist auf die Messung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beschränken.

<u>Auswertung:</u>

Das Phasenverhältnis ist als Massenverhältnis des eingesetzten Lösungsmittels (Produkt aus Volumen V und Lösungsmitteldichte ρ_W) zur Probenmasse m_{Pr} nach Gl. 3.4-1 definiert,

$$z = \frac{V \cdot \rho_W}{m_{Pr}} \tag{3.54}$$

und ist dimensionslos. Die eingesetzten Phasenverhältnisse werden mit dem Feststoffgehalt (TS) korrigiert.

$$w = \text{Gehalt löslicher Stoffe in der Feststoffprobe} \quad \left[\frac{mg}{kg}, \frac{mmol}{kg}\right]$$

$$c = \text{Konzentrationion im Eluat} \quad \left[\frac{mg}{L}, \frac{mmol}{L}\right]$$

Bei *vollständigem Übergang wasserlöslicher Stoffe in das Eluat* werden diese nach DIN 38 414-S4 über die Massenäquivalenz berechnet.

$$w \cdot m_{Pr} = c \cdot V \tag{3.55}$$

Leider ist die sich einstellende Lösungskonzentration vom Phasenverhältnis z abhängig. Die Gleichgewichtskonzentrationen ergeben jedoch doppeltlogarithmisch gegen das Phasenverhältnis *z* aufgetragen meist annähernd eine Gerade. Die Berechnung des Gehaltes wasserlöslicher Stoffe ist dadurch nur bedingt möglich.

3.4.2 Festlegung der Randbedingungen zur Herstellung repräsentativer Modellsuspensionen für Straßenoberflächenwässer

Die elektrische Leitfähigkeit, als ein Summenparameter für die Konzentration gelöster Ionen, wird als Äquivalenzkriterium zur Herstellung von repräsentativen Modellsuspensionen eingesetzt. Entsprechend der Messwerte realer Straßenoberflächenwässer kann auf ein zugehöriges Phasenverhältnis geschlossen werden. Dabei wird die doppeltlogarithmische Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit der Batch-Ansätze und dem Phasenverhältnis linear interpoliert (Abb. 3.30).

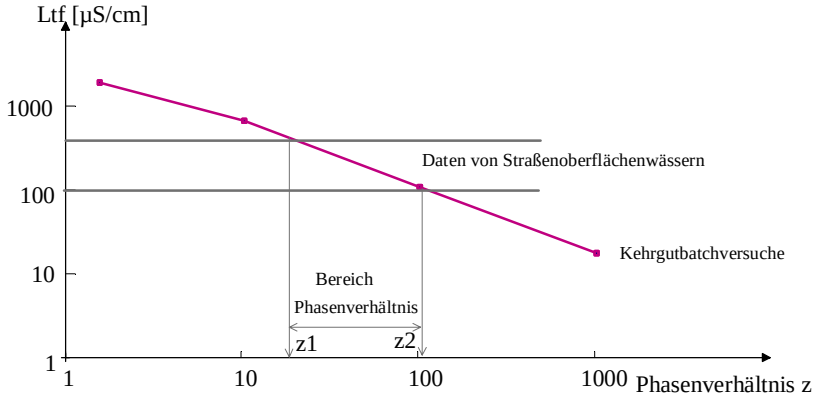

Abb. 3.30: Bestimmung der bei Niederschlagsereignissen im Straßenoberflächenwasser sich einstellende Phasenverhältnisse aus dem Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten mit denen aus den Batch-Versuchen

Bewertung des pH-Wertes

Im Bereich des Hydrogencarbonatpuffers (pH > 4,5) wird der pH-Wert durch Ausgasen freier Kohlensäure während der Gleichgewichtseinstellung erhöht. Orientierend gilt:

- pH < 4,5: Überschuss freier Mineralsäuren: meist saures Bergbaukippenmaterial
- pH > 7,0: (hydrogen)carbonatgepuffertes Material
- 4,5<pH<7: schwach gepufferte Materialien, oder saure Böden (Kohlenstoffgehalt prüfen, UV-Spektren auf Humincharakteristik prüfen)

In den meisten Fällen erlaubt der pH-Wert keine weiteren Schlussfolgerungen.

Abb. 3.31 zeigt die Ergebnisse von Batch-Versuchen mit Kehrgut der A15 vom April 2001 (Messung nach 2 und 24 h). Die mögliche Abgabe von Salzen aus dem für Versickerungsversuche vorgesehenen Bodenmaterial (Testsand) wurde nach gleichem Schema überprüft. Zwischen den 2 h und 24 h Schüttelzeit bestanden nur geringe Unterschiede. Die pH-Werte der Kehrgutsuspensionen weisen auf eine Hydrogencarbonatpufferung.

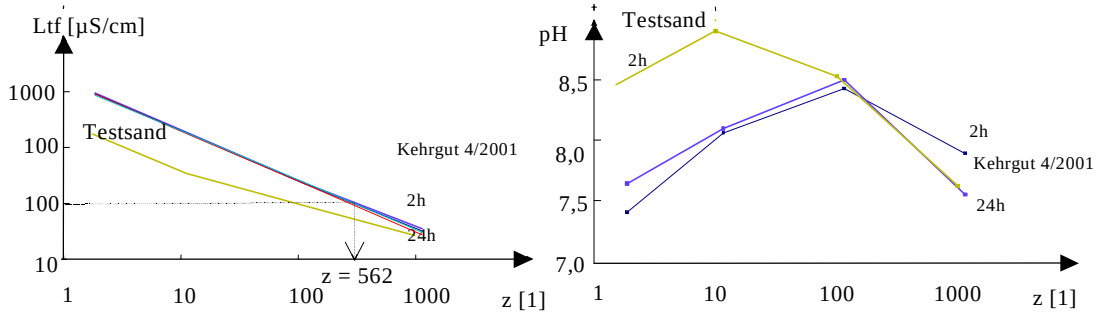

Abb. 3.31: Bestimmung des repräsentativen Phasenverhältnisses z für das Kehrgut 2001

Der zur Versickerung eingesetzte Sand reagierte schwach alkalisch. Bei der geringen in Lösung gehenden Ionenkonzentration kann von keiner Hydrogencarbonatpufferung ausgegangen werden. Zwischen der elektrischen Leitfähigkeit der Suspension und dem Phasenverhältnis konnten folgende lineare Abhängigkeiten gefunden werden:

$$\begin{aligned} \lg \mathrm{Ltf} &= 4{,}2 + 0{,}9 \cdot \lg z \quad \text{Kehrgutsuspension} \\ \lg \mathrm{Ltf} &= 2{,}4 + 0{,}5 \cdot \lg z \quad \text{Testsand} \end{aligned} \tag{3.56}$$

Dabei bestätigt sich, dass wasserlösliche Stoffe nicht quantitativ in die Lösung übergehen. Das Kehrgut enthält einen hohen Anteil wasserlöslicher Salze. Der eingesetzte Testsand enthält nur wenige wasserlösliche Bestandteile, deren quantitativer Übergang in die Lösung wahrscheinlich durch Sorption eingeschränkt wird. Messungen von Straßenoberflächenwässern des zugehörigen Autobahnabschnittes (GRETZSCHEL 2000) ergaben elektrische Leitfähigkeiten um 100 µS/cm. Entsprechend Abb. 3.31 oder aber nach Gl.(3.54) ließ sich das zugehörige Phasenverhältnis auf z = 562 schätzen.

$$c_{KG} = \frac{1}{z} = \frac{1}{562} \cdot \frac{kg}{kg} \approx 1{,}8 \frac{g}{kg} \tag{3.57}$$

Dieser Wert kann nicht aus dem Feststoffgehalt des anfallenden Straßenoberflächenwassers ermittelt werden, da auf dem Transport zum jeweiligen Probenahmeort bereits ein Teil der Feststoffe z.B. durch Absetzen zurückgehalten werden. Für die Versuche wurde daraufhin c_{KG} = 5g/L (probefeucht) als Dosis für die Herstellung von repräsentativem Straßenoberflächenwasser festgelegt.

<u>Absetzverhalten:</u>

Das Absetzverhalten der Kehrgutsuspension und die Bildung schwerabsetzbarer Kolloide hängt stark von deren Verdünnungsverhältnis (entspricht z) ab. Das Absetzverhalten und die durch Kolloide verursachte Resttrübung wird bei der Durchführung der einfachen Batch-Tests nur halbquantitativ erfasst.

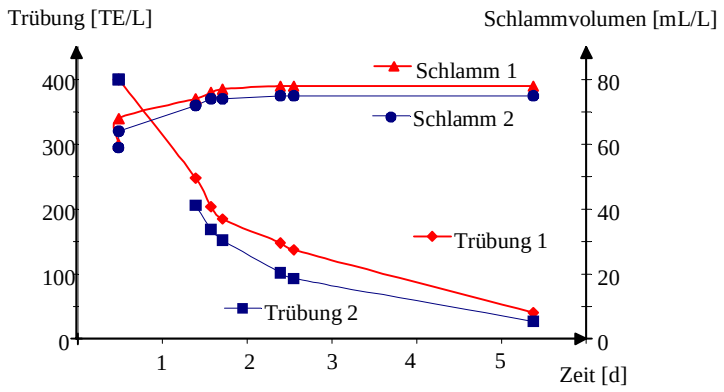

Abb. 3.32: Absetzkurven von konzentrierten Kehrgutsuspensionen (Kehrgut 2000)

Die ermittelten Absetzkurven (Abb. 3.32) lassen sich nicht direkt auf die Wirkung von Absetzbecken, Sandbecken o.ä. übertragen. Die sich innerhalb der ersten Minuten absetzenden Stoffe werden mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf die Infiltrationsflächen gelangen.

Unter Berücksichtigung möglicher Wiederaufwirbelungen unter ungünstigen und wechselnden hydraulischen Transportbedingungen hat sich eine

- Absetzzeit von ca. 10 Minuten (Richtwert)

zur Herstellung repräsentativer Kehrgutsuspensionen bewährt. Während dieser Zeit setzen sich die schwereren Sandpartikel ab, aber alle leicht aufwirbelbaren Trübstoffe bleiben noch in der Schwebe.

3.4.3 Kolloideigenschaften von Kehrgutsuspensionen und Tausalzeinfluß

Das Absetzverhalten der Kehrgutsuspension, das durch die Bildung schwerabsetzbarer Kolloide behindert wird, hängt stark von deren Verdünnungsverhältnis (Phasenverhältnis z) ab. Die feinkörnigen Kehrgutbestandteile bilden in Abhängigkeit vom Wasserchemismus stabile Kolloide, die über deren Lichtstreuung (Trübung) halbquantitativ bestimmt werden können.

Der trübungsbildende Anteil in den Kehrgutsuspensionen steigt in etwa mit

- abnehmender Neutralsalzkonzentration (steigendem z) und
- zunehmendem pH-Wert.

Kolloide Partikel im Straßenoberflächenwasser können in tiefere Bodenschichten eindringen und mit ihnen die an sie gebundenen Schadstoffe.

Zur Charakterisierung der Kolloidbildungsneigung ist folgendes Orientierungsverfahren einzusetzen:

1. Herstellung definierter Kehrgutsuspensionen.
2. Nach einer kurzen Sedimentationszeit werden 20 ml der Suspension in ein Reagenzglas gefüllt, aus dem nach einer definierten Zeit (30 min) die Proben für die Trübungsmessung entnommen werden.
3. Zugabe von Tausalz im Batchansatz und/oder Veränderung des pH-Wertes und Wiederholung ab 2.

Abb. 3.33 zeigt die Abhängigkeit der Trübung von Kehrgutsuspensionen nach Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Tausalzzugabe.

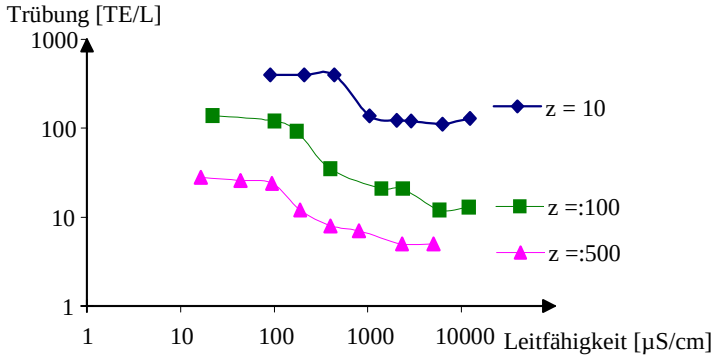

Abb. 3.33: Abhängigkeit der Trübung von Kehrgutsuspensionen nach Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Tausalzzugabe

Die Kolloideigenschaften beruhen auf der Bildung elektrisch geladener Oberflächen auf den Oberflächen sehr kleiner Partikel. Diese Effekte lassen sich theoretisch mit dem Zweischichtmodell beschreiben.

In Dok2000 wurde eine Versuchsmethodik zur Bestimmung der Randbedingungen für die Mobilisierung von Kolloiden aus körnigen Materialien während einer kontinuierlichen Elution in der Fluidzirkulationsanlage (Abb. 3.34) beschrieben. Die Anlage wird dabei mit einer Lösung, in der die Kolloide immobil sind, eingefahren und anschließend mit deionisiertem Wasser im Teilaustausch eluiert, wobei im Ablauf die Trübung gemessen wird. Am Mobilisierungspunkt steigt die Trübung stark an. Die Lösungsbeschaffenheit entspricht den jeweiligen Mobilisierungsbedingungen.

Der Mobilisierungspunkt muss in Abhängigkeit der Lösungsbeschaffenheit und der hydraulischen Bedingungen durch mehrfache Wiederholung des Versuches mit frischem Material bestimmt werden. Die manuelle Trübungsmessung ist sehr aufwendig und verhinderte weitere Untersuchungen. Die Versuchsapparatur ist zunächst durch automatische Trübungsmesseinrichtungen im Kreislauf zu erweitern. Damit wären automatisierte Messvorgänge mit relativ geringem manuellen Aufwand möglich. Ein Modellkonzept auf der Basis von PhreeqC zur Interpretation der Ergebnisse liegt vor. Damit lassen sich die Parameter für die Oberflächenaufladung der Trübstoffpartikel durch Anpassungsrechnungen ermitteln.

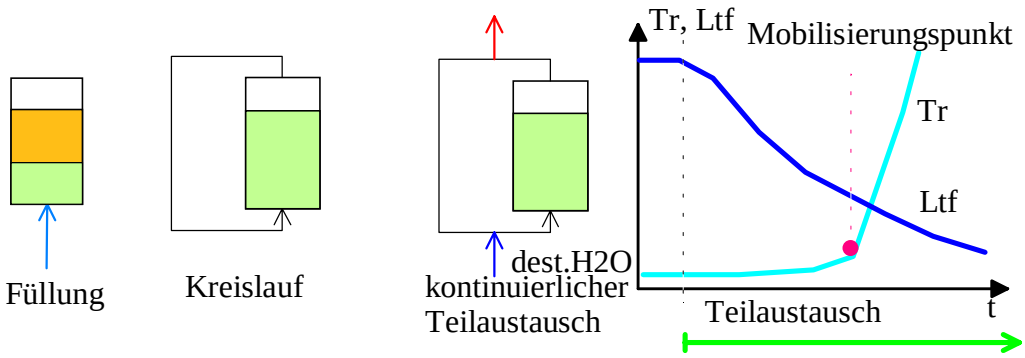

Abb. 3.34: Ablauf der REV-Fluidzirkulationsversuche zur Bestimmung des Mobilisierungspunktes

Bisherige Untersuchungen ergaben, dass beim Unterschreiten von etwa 30 µS/cm Trübstoffe aus Testsand massiv mobilisiert worden sind. Die unterschiedlichen hydraulischen Bedingungen (in der Bandbreite 1:2 bzgl. Reynoldszahl, Geschwindigkeitsgradient ...) zeigten noch keinen messbaren Einfluss auf den Mobilisierungspunkt. Saure Systeme mit höherer Mineralisation neigen wahrscheinlich weniger

stark zur Mobilisierung ihrer Tonminerale. Dieser Effekt entspricht den Erfahrungen im Batch-Ansatz. Für die Anwendung auf Straßenoberflächenwässer ist diese Methode noch nicht anwendungsreif.

3.4.4 Markierung von Modellsuspensionen mit Farbstoffen

Die Modellsuspension ist ein Gemisch aus den Kehrgutfestphasen und der wässrigen Phase. Zugegebene Markierungs(farb)stoffe müssen sich bei der Herstellung der Suspension entsprechend ihrer chemischen Eigenschaften auf die verschiedenen Phasen verteilen. Das gilt sowohl für Markierungsstoffe in den Festphasen als auch für zugegebene wasserlösliche Stoffe (Uranin, Rhodamin B). Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt während der 2-stündigen Rührphase.

Die mit Uranin und Rhodamin B angefärbte Kehrgutlösung (wässrige Phase) sollte eine Farbstoffkonzentration von je 0,01 mmol/L enthalten. Diese Anfangskonzentration gewährleistet eine gute analytische Erfassung der Eliminierungsleistung während der nachfolgenden Versuche.

Vorschrift zur Herstellung einer repräsentativen angefärbten Kehrgutsuspension:

- Suspension von Kehrgut in deionisiertem Wasser unter starkem Rühren (Dosis nach Voruntersuchungen).
- Das Kehrgut ist ggf. vorher mit wasserunlöslichen Farbstoffen zu präparieren.
- Zugabe der wasserlöslichen Markierungsfarbstoffe Uranin und Rhodamin B. Die Farbstoffdosis für die empfohlene Lösungskonzentration von 0,01 mmol/L beträgt jeweils 1 mL einer 0,01 M Stammlösung (10 mmol/L) auf 1L Suspension. Die adsorbierte Farbstoffmenge ist ggf. zusätzlich zuzugeben.
- Gleichgewichtseinstellung während mindestens 2-stündiger Langsamrührphase.
- 10 Minuten Sedimentation und Abdekantieren der überstehenden Trübe. Diese wird stets in aufgeschüttelter Form weiterverwendet.

Die durch das Kehrgut maximal adsorbierte Farbstoffkonzentration (Rhodamin B) lässt sich aus den Farbstoffisothermen (Tab. 3.12) abschätzen. Für das Beispiel lässt ergibt sich für q_m= 5 mmol/kg:

$$c_{ads} = \frac{5\,\frac{mmol}{kg} \cdot 0{,}005kg}{1L} = 0{,}025\,\frac{mmol}{L} > 0{,}01\,\frac{mmol}{L}$$

Demzufolge müssten für die Farbstoffsättigung des Kehrgutes noch zusätzlich 2,5 mL Stammlösung pro 1L Suspension zugegeben werden. Allerdings wird die maximale Sorptionskapazität q_m nur im Gleichgewicht mit hohen Farbstoffkonzentrationen erreicht. Die tatsächliche Farbstoffbeladung berechnet sich nach der Langmuirisotherme. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Konzentrationen im mol/L definiert sind, d.h. die Gleichgewichtskonzentration von 0,01 mmol/L entspricht 10^{-5} mol/L. Mit den Daten aus Tab. 3.12 für das ungünstige Kehrgut 2000 ergibt sich Gl.(3.58):

$$\begin{aligned} q &= \frac{q_1 \cdot 10^{K_1} \cdot c + q_2 \cdot 10^{K_2} \cdot c}{1 + q_1 \cdot 10^{K_1} \cdot c + q_2 \cdot 10^{K_2} \cdot c} \\ q &= \frac{7 \cdot 10^{1,9} \cdot 10^{-5} + 0{,}3 \cdot 10^{4,9} \cdot 10^{-5}}{1 + 10^{1,9} \cdot 10^{-5} + 10^{4,9} \cdot 10^{-5}} \frac{mmol}{kg} = \frac{0{,}0056 + 0{,}238}{1+,0008+,79} \frac{mmol}{kg} \\ q &= 0{,}14 \frac{mmol}{kg} \end{aligned} \tag{3.58}$$

Damit reduziert sich die adsorbierte Kehrgutkonzentration zu:

$$c_{ads} = \frac{0{,}14\,\frac{mmol}{kg} \cdot 0{,}005kg}{1L} = 0{,}0007\,\frac{mmol}{kg} << 0{,}01\,\frac{mmol}{kg} \tag{3.59}$$

Das bedeutet, dass die von den Kehrgutfeststoffen adsorbierte Rhodamin B- Menge die Lösungskonzentration nicht messbar beeinflussen wird.

Die zur Berechnung erforderlichen Isothermenparameter müssen auch erst bestimmt werden. Alternativ zu dieser relativ aufwendigen Berechnung kann die sich ergebende Farbstoffkonzentration im Versuch ermittelt und ggf. korrigiert werden. Die durchgeführten Versuche bestätigten die Berechnung. Die Konzentrationen in den verschiedenen Modellsuspensionsansätzen schwankten so stark, dass diese für die Bestimmung von Farbstoffisothermen nicht geeignet sind.

3.5 Biochemische Abbaubarkeit

3.5.1 Methodische Ergebnisse von Testfilterversuchen

Im Rahmen des Forschungsprojektes *Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees* werden Untersuchungen mit Testfilteranlagen durchgeführt. Aus den Versuchen mit dem Ablauf des Horizontalreaktors zur Sulfatreduktion konnte ermittelt werden, dass die biochemischen Reaktionen bevorzugt im Kreislaufbehälter als homogene Reaktion ablaufen. Das gleiche Ergebnis bringt auch ein Langzeitbelüftungsversuch, jedoch mit geringerem Aufwand.

Die biologische Abbaubarkeit von Kehrgutsuspensionen wurde deshalb in BSB-Bestimmungsautomaten (Sapromat) untersucht. Die Ergebnisse mit einer Modellsuspension (5g/L) des Kehrgutes 4/2001 im Langzeitbelüftungsversuch zeigt Abb. 3.35

Die Abbaugeschwindigkeit ist gerade am Anfang, während der Probenvorbereitung, besonders hoch. Dadurch lässt sich der BSB von Kehrgutsuspensionen nicht immer exakt bestimmen.

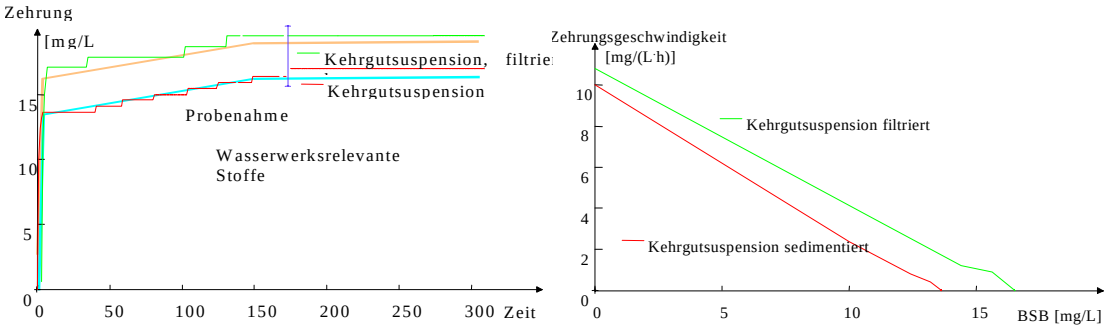

Abb. 3.35: Korrigierte Zehrungskurven für Kehrgutsuspensionen und Zehrungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom BSB

Durch Auswertung der Zehrungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom BSB kann die Abbaukinetik aufgeklärt werden. Das untersuchte Material enthielt leicht abbaubare Stoffe, die nach 1. Reaktionsordnung abgebaut werden. Der lineare Zusammenhang in Abb. 3.35 verweist auf diese Reaktionsordnung.

- Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung (const = 0,7 $mgO_2/(L \cdot h)$) der Geraden.

$$\frac{\partial BSB}{\partial t} = const \cdot c(abbaubar) = const \cdot c(BSB_\infty - BSB_t) \tag{3.60}$$

- Im Schnittpunkt mit der BSB-Achse wird die Zehrungsgeschwindigkeit Null und der BSB entspricht annähernd dem Gesamt-BSB.

Nach Abschluss der biochemischen Abbaureaktion enthält das Zehrungsgefäß nur noch die Wasserwerksrelevanten Stoffe. Tab. 3.22 enthält die Parameter für die Ausgangswässer und Wasserwerksrelevanten Stoffe des untersuchten Kehrgutes 4/2001. Bei den sehr niedrigen Wasserwerksrelevanten Stoffen war die weitere Bestimmung der Trinkwasserrelevanten Stoffe durch Aktivkohleadsorption nicht mehr sinnvoll.

Tab. 3.22: Kehrgutsuspensionsproben und Wasserwerksrelevante Stoffe

Parameter	sedimentiert	filtriert	AT184	WWR_{sed}	WWR_{filt}
DOC	3,9	3,8	3,3	3,3	3,0
E_{220}	43,98	15,17	6,92	7,08	3,17
E_{254}	37,28	9,79	4,28	8,05	4,17
BSB	16,4	18,9		0,0	0,0

Nähere Informationen über die abgebauten Stoffe erhält man durch Differenzbildung beider Spektren. Die Differenzspektren der filtrierten und der sedimentierten Probe unterscheiden sich nur durch einen konstanten Wert (Blindwertdifferenzen?).

Die Differenzspektren und deren erste Ableitungen deuten auf die Abnahme von Aromaten hin, die Extinktionsmaxima um 200 nm, 230 nm und 295 nm aufweisen (Abb. 3.36).

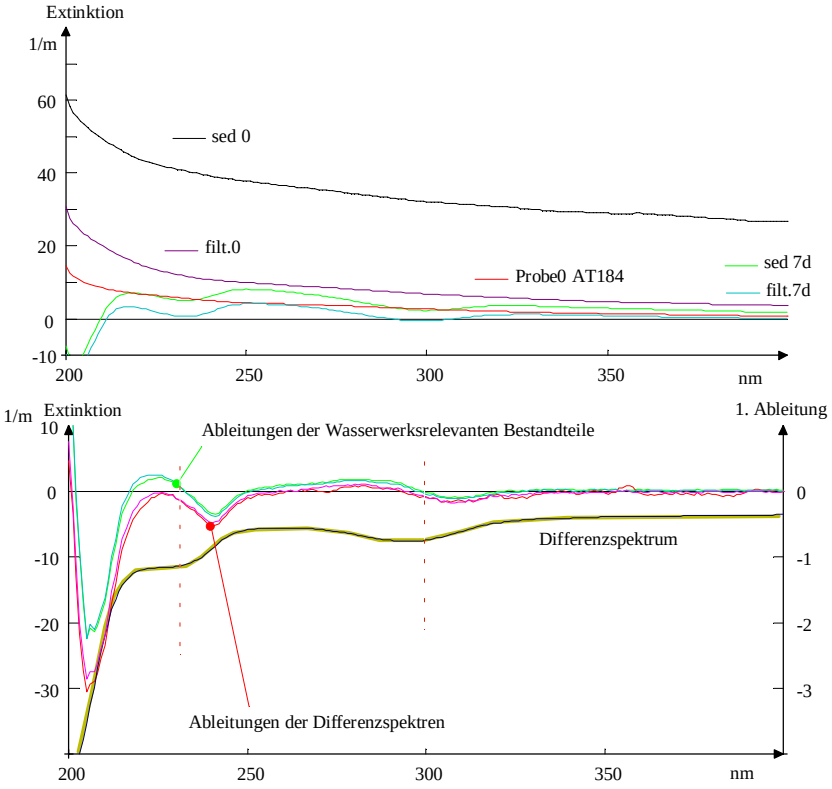

Abb. 3.36: UV-Spektren der Kehrgutsuspensionen, Differenzspektrum und erste Ableitungen

Die weiteren Eigenschaften der biologisch stabilisierten Stoffe sollten durch Adstests bestimmt werden. Es besteht der Verdacht, dass ein Teil der adsorbierbaren organischen Stoffe mit aromatischem Charakter biologisch um- oder abgebaut wird.

3.5.2 Untersuchungsanleitung

Geräte und Chemikalien:

- BSB-Bestimmungsapparatur (*Sapromat*, Apparaturen nach dem Warburg-Prinzip)
- Geräte zur Herstellung von Kehrgutsuspensionen
- Aktivkohle (Pulverkohle) F300
- Geräte für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen
- Geräte und Chemikalien für DOC, UV/VIS-Spekten, Adstests und problemspezifische Analysen

Durchführung:

- Die zu untersuchende Kehrgutsuspension wird hergestellt und in die Apparatur gefüllt.
- Die Sauerstoffzehrung wird in Abhängigkeit von der Versuchszeit bestimmt
- Der Versuch ist beendet, wenn keine Abbauaktivität (Sauerstoffzehrung) mehr zu beobachten ist.
- Bestimmung der Wasserwerksrelevanten Stoffe (DOC, UV/VIS-Spektrum, Adstest) aus dem Filtrat der biologisch stabilisierten Probe.
- Wenn die Konzentrationen organischer Stoffe noch weit über deren Nachweisgrenze liegen, werden die Trinkwasserrelevanten Stoffe durch Adsorptionsversuche mit 20 mg/L und 500 mg/L Pulverkohle in mindestens zwei Batch-Ansätzen bestimmt.

3.6 Filterversuche zur experimentellen Untersuchung der Bodenpassage

3.6.1 Versuchsaufbau

Die Vorgänge bei der Bodenpassage lassen sich im Labor als Filterversuch nachbilden (s. Abb. 3.6-1). Mit den Laboranlagen wurden verschiedene Versuchsanordnungen (s. Arbeitsbericht) erprobt und im Ergebnis das hier vorgestellte Versuchskonzept entwickelt. Wie Abb. 3.37 zeigt, werden die Verhältnisse beim Versickern des Wassers auf eine Laborfilteranordnung übertragen. Mit den Versuchen sollen die sorptive Leistungsfähigkeit des Materials und dessen Kolmationsentwicklung untersucht werden. In Langzeituntersuchungen lassen sich auch biochemische Prozesse untersuchen.

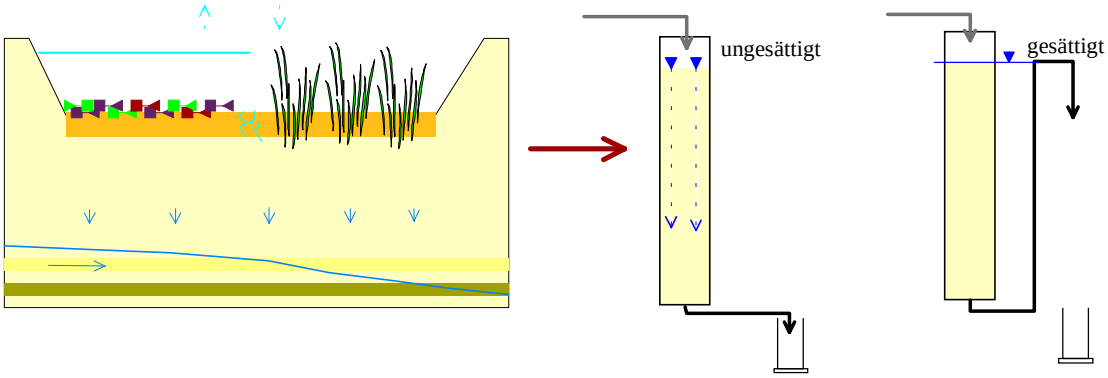

Abb. 3.37: Übertragung der Bodenpassage auf Versuchsanordnungen mit gesättigt oder ungesättigt durchströmten Bodensäulen

Die Effekte des präferentiellen Flusses und ungleichmäßiger Strömung sind bei diesen Versuchen unerwünscht. Deshalb wird auf gesättigt betriebene Bodensäulen orientiert. Die Bodensäulen können auch als Bohrkern in einem Liner weitgehend ungestört entnommen worden sein.

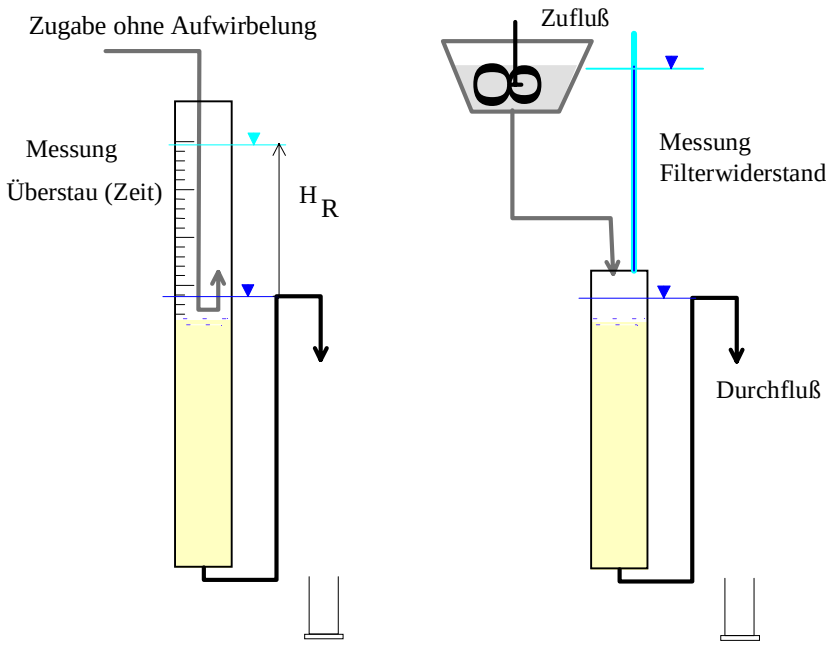

Abb. 3.38: Versuchsanordnungen

Die eingesetzten Liner für die Entnahme von Bohrkernen aus Lockergesteinsgrundwasserleitern hatten folgende Abmessungen:

Innendurchmesser	1,05	dm
Querschnittsfläche	0,866	dm^2
Länge	1,00	dm
empfohlene Schichtlänge des Materials	8,00	dm
Volumen des Materials	6,93	dm^3

daraus folgt:

1 m Wassersäule	entsprechen	8,66 L	Wasser	bzw.
1 L Wasser	entsprechen	115 mm	Wassersäule	

Für ausschließlich hydraulische Versuche mit angestrebten hohen Durchsätzen (> 50 m) können auch kleinere Rohre mit mindestens 2,5 cm Innendurchmesser mit dem anstehenden Material gefüllt werden.

Am Ablauf befindet sich eine Siebplatte, die den Austrag von Material verhindert. Die Säulen werden langsam von unten mit Wasser gefüllt, wobei möglichst die gesamte Porenluft verdrängt werden sollte.

Das Ablaufniveau hat über der Schüttungsoberkante zu liegen, um ein Trockenlaufen der Apparatur zu vermeiden.

Die Versuche können als offener Filter oder als Druckfilter betrieben werden. Beim Zulauf von Rohwasser müssen Aufwirbelungen bereits abfiltrierter Bestandteile unbedingt vermieden werden.

- Bei einem variablen Überstau (offene Anordnung) und diskontinuierlicher Zugabe kann die Filtergeschwindigkeit und der Kolmationswiderstand direkt aus dem Überstauhöhen-Zeit-Verhalten bestimmt werden. Nachteilig können sich Turbulenzen an der Kolmationsschicht auswirken.
- Bei geschlossener Anordnung müssen Durchfluss und Druckverlust gesondert gemessen werden. Dafür werden bei höherem Überstau größere Durchflüsse erreicht. Dabei muß allerdings auf eine reproduzierbare Kehrgutsuspension im Zulauf geachtet werden.

Beide Fahrweisen lassen sich auch miteinander kombinieren.

Zur Entwicklung und Optimierung dieser Methode wurden folgende Versuche durchgeführt:

- Saul01_K

  Ein Bohrkern aus der Kippe Schlabendorf/N (Tiefe von 4 bis 5 m) wurde seit 1996 mit deionisiertem Wasser langsam eluiert (entsprechend etwa 700 mm Grundwasserneubildung). Das Kippenmaterial war weitgehend eluiert, der ursprüngliche Versuch abgeschlossen und konnte für einen Orientierungstest zum Verhalten von organischen Stoffen bei der Versickerung weitergenutzt werden. Die saure Beschaffenheit des Materials störte diesen Versuch.

- Saul02_S

  Mit den als Testsubstanzen ausgewählten Farbstoffen Uranin und Rhodamin B wurde Wasser markiert und durch die mit Filtersand gefüllte Apparatur geleitet. Das unterschiedliche Migrationsverhalten ließ sich als Durchbruchskurve oder nach Abschluss des Versuches über die Eindringtiefe der Farbstoffe ermitteln. Mit dem Filtermaterial wurden parallel zu diesem Versuch Einzel- und Mischisothermen bestimmt. Die Zulauflösung enthielt etwa je 10 µmol/L Farbstoffmischung.

- Saul03_U und V

  Im Ergebnis der Vorversuche wurden zwei Varianten für die Eignungsprüfung von Bodenmaterialien zur Versickerung von Straßenoberflächenwässern konzipiert, eine ungesättigt (U) und eine gesättigt (V) durchströmte Bodensäule und im Versuch überprüft.

Nachfolgend wird auf diese Versuche Bezug genommen.

3.6.2 Empfohlenes Rahmenversuchsprogramm

Untersuchungsziele für eine Bodensäule und eine definierte Modellsuspension:

- Untersuchung der hydraulischen Leistungsfähigkeit.
- Wirkung sorptiver Rückhalteprozesse bei gesättigter Strömung über die Ermittlung von Durchbruchskurven.
- Bestimmung der Eindringtiefe von Schmutzstoffen aus der Zulaufsuspension.

Vorgabe der Randbedingungen:

- Kehrgutbeschaffung, Voruntersuchungen
- Vorgabe der Randbedingungen für die Herstellung der Modellsuspensionen
- Farbstoffeinsatz
- Auswahl der Bodenmaterialien
- Entscheidung über die detaillierten Versuchsanordnungen (Anzahl, Durchmesser der Filtersäulen)
- Vorgabe der maximalen Beschickung (m Wassersäule), Versuchsdauer, ...

Versuchsdurchführung:

1 Portionsweise Herstellung der Modellsuspension (wesentliche Parameter messen). Für die verwendeten Apparaturen wurden jeweils 1 L pro Säule und Zugabe angesetzt.

2 Zugabe zum Anlagenzulauf.

3 Messung der Druckverlust-Durchfluss-Charakteristik (s. Hydraulik).

4 Entnahme der durchgelaufenen Portion als Mischprobe zur Untersuchung. Weiter bei 1.

4a Wenn die Verweilzeitcharakteristik (z.B. mit Uranin) bestimmt werden soll sind, anfangs kleinere Proben zu entnehmen. Weiter bei 1.

4b Bei starkem Rückgang der hydraulischen Leistungsfähigkeit kann die Kolmationsschicht manuell entfernt und der Versuch fortgesetzt werden. Weiter bei 1.

5 Abbruch des Versuches nach

- Vorgabe des Versuchsprogramms (oder Kehrgut alle, ...),
- hydraulische Verstopfung der Oberfläche
- Durchbruch der Inhalts-(Farb-) stoffe.

6 Entleerung der Säule und schichtweise Untersuchung der Feststoffbeladung. Der Abstand der Proben wird nach der visuellen Eindringtiefe festgelegt.

7 Auswertung und Planung weiterer Versuche.

Dieses Programm ist entsprechend der jeweiligen Anforderungen und Erfahrungen zu modifizieren.

3.6.3 Bestimmung des Kolmationsverhaltens

Die unter vorher festgelegten reproduzierbaren Bedingungen hergestellte Kehrgutsuspension wird diskontinuierlich oder weitgehend kontinuierlich der Versuchsapparatur zugeführt. Die zur Auswertung des Kolmationsverhaltens wesentlichen Parameter v_f und h_f werden dabei in Abhängigkeit zur durchflossenen Wassersäule H bestimmt und nach Pkt. 2.2.3.2 ausgewertet.

Bei der offenen Fahrweise verändern sich gleichzeitig der Filterwiderstand h_f und die Filtergeschwindigkeit v_f, was die Auswertung etwas komplizierter gestaltet. Zwischen dem Filterwiderstand und der Wasserstandsdifferenz im Messrohr zum Ruhewasserstand H_R besteht folgende Beziehung:

$$h_f = H_R \tag{3.61}$$

Die Filtergeschwindigkeit ist gleich der ersten Ableitung des Wasserstandes nach der Zeit und berechnet sich:

$$\frac{v_f}{h_f} = -\frac{\frac{\partial H_R}{\partial t}}{H_R} = \frac{\partial}{\partial t}\ln(H_R) \tag{3.62}$$

Nach dieser Beziehung werden die Wertepaare h_f/v_f ermittelt.

$$\frac{v_f}{h_f} \approx -\frac{\Delta \ln(H_R)}{\Delta t} \tag{3.63}$$

Die zugehörigen H ergeben sich aus der Bilanzierung der durchflossenen Wassermenge. In den durchgeführten Versuchen wurde die Kolmationsphase noch nicht erreicht.

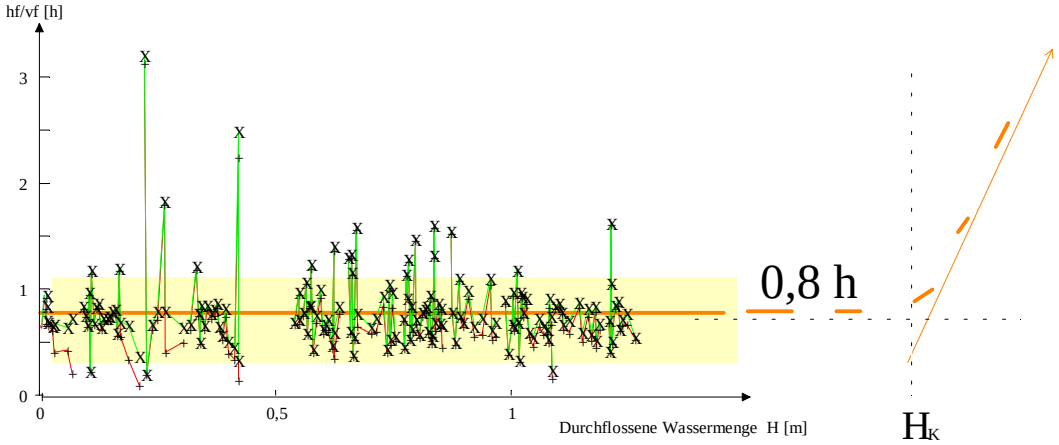

Abb. 3.39: Hydraulisches Verhalten der gesättigten Säule Saul03_V (+=berechnet über Gl.(3.62), X=nach Gl.(3.63)). Die Kolmationsphase wurde in diesem Versuch noch nicht erreicht.

Aus dem mittleren Quotienten h_f/v_f lässt sich der Durchlässigkeitskoeffizient k_f abschätzen, der für das Gesamtsystem einschließlich Filterboden und Ablauf gilt. Für den Versuch Saul03_V berechnet sich der k_f-Wert wie folgt:

$$k_f = \frac{v_f}{h_f} \cdot L = \frac{1}{0{,}8h} \cdot 0{,}9m = 1{,}13\,\tfrac{m}{h} = 3{,}1 \cdot 10^{-4}\,\tfrac{m}{s} \tag{3.64}$$

Damit beträgt die maximale Sickerleistung etwa 1,1 m/h = 27 m/d für das eingesetzte Material, aber noch unbekannter Zeit bis zum Einsetzen merklicher Kolmation. Zur Ermittlung des Kolmationsverhaltens hätten die Versuche weitergeführt werden müssen. Die konstruktiven Zulaufbedingungen waren in der eingesetzten Anordnung nicht optimal.

Aus Erfahrungen zur Versickerung von Oberflächenwässern kann eine merkliche Kolmation unter Umständen erst nach mehreren 10 Metern durchflossener Wassersäule auftreten. Deshalb sind in diesen Fällen Versuche mit hohen Filtergeschwindigkeiten in Versuchsfiltern mit 2,5 cm Innendurchmesser angebracht. Diese hydraulischen Versuche sollten dann aber unabhängig von den Sorptionsversuchen durchgeführt werden.

3.6.4 Auswertung der Ablaufbeschaffenheit

Die ausgewählten Inhaltsstoffe, d.h. in der Regel die Farbstoffe Uranin und Rhodamin B, werden in den Ablaufproben bestimmt. Uranin ist nur gering adsorbierbar und wird mit der Zulaufwasserfront im Ablauf erscheinen. Aus der Durchbruchskurve lassen sich das Porenvolumen und die longitudinale Dispersion der Versuchsapparatur bestimmen, was für die Problematik der Schadstoffrückhaltung keine hohe Priorität besitzt. Rhodamin B sollte im Ablauf nicht nachweisbar sein. Die Spektren, die zur Farbstoffbestimmung eingesetzt werden, sollten bei Nachweis von Rhodamin B, Sudanblau II oder Sudan IV kritisch überprüft werden. Abb. 3.6-4 zeigt die Durchbruchskurven des Versuches Saul02 (Quarzsand, gesättigt) mit angefärbtem Cottbuser Leitungswasser. Uranin wurde nicht zurückgehalten und erschien nach Verdrängung des Porenvolumens. Am Versuchsende waren Anzeichen für einen beginnenden Durchbruch des Rhodamin B zu erkennen.

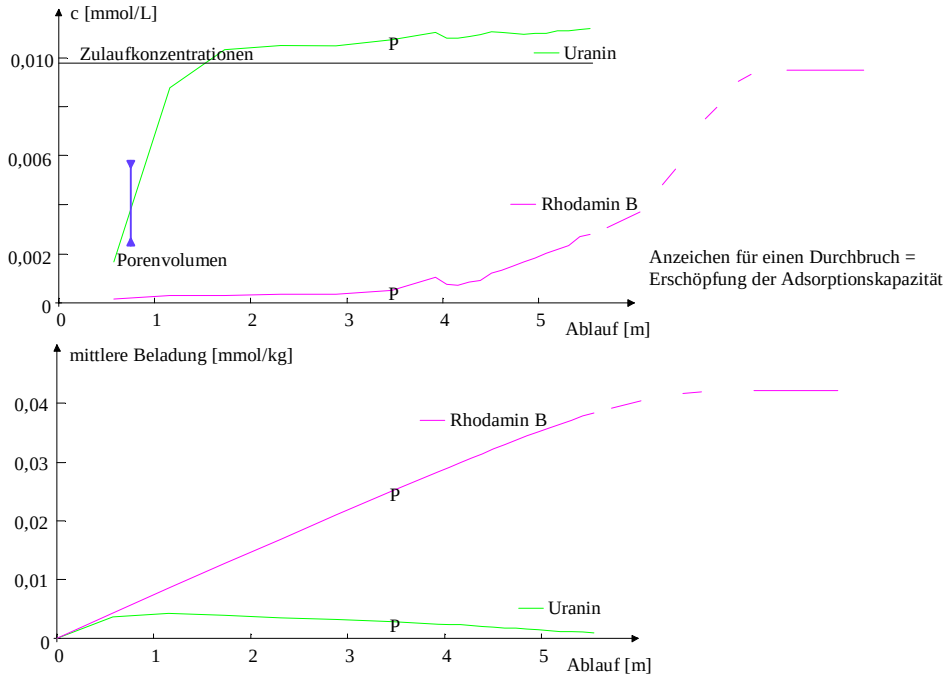

Abb. 3.40: Durchbruchskurven und Farbstoffbilanzen des Versuches Saul02 mit kontinuierlichem Durchfluss. Mit P wurde die Versuchspause während der Nacht gekennzeichnet. Der mögliche weitere Verlauf des Rhodamindurchbruches ist gestrichelt dargestellt.

Durch die Pause über die Nachtstunden wurde der Kurvenverlauf nur unwesentlich beeinflusst. Das weist auf einen geringe Bedeutung kinetischer Effekte hin. Die Farbstoffbilanz, als mittlere Beladung des Materials q berechnet sich aus der Summe der im Filter verbliebenen Stoffmenge, bezogen auf die Probemasse.

$$q = \frac{\int_0^t \left(c_{Zulauf} - c_{Ablauf}\right) \cdot v_{f \cdot \partial t}}{m_{Pr}} = \frac{1}{m_{Pr}} \cdot \sum_1^i \left(c_{Zulauf,i} - c_{Ablauf,i}\right) \cdot V_i \tag{3.65}$$

mit

i	Probenummer
$c_{Zulauf,\,i}$	Zulaufkonzentration der Probe i
$c_{Ablauf,\,i}$	Ablaufkonzentration der Probe i
V_i	Volumen der Probe i
m_{Pr}	Trockenmasse des eingesetzten Materials

Die geringe Erhöhung der Uraninkonzentration im Ablauf könnte auf eine schwache Adsorption des Uranins weisen, das durch die fortschreitende Beladungsfront des Rhodamins verdrängt und dadurch über die Zulaufkonzentration gehoben wird. Dieser Effekt lässt sich auch beim Versuch Saul03 (Abb. 3.6-5) nicht sicher nachweisen. Dort enthielt die erste Modellsuspension die doppelte Farbstoffkonzentrationen. Während Uranin bereits mit dem ersten Sickerwasser im Ablauf (U) erschien, musste im gesättigten Betrieb erst das vollständige Porenwasser verdrängt werden.

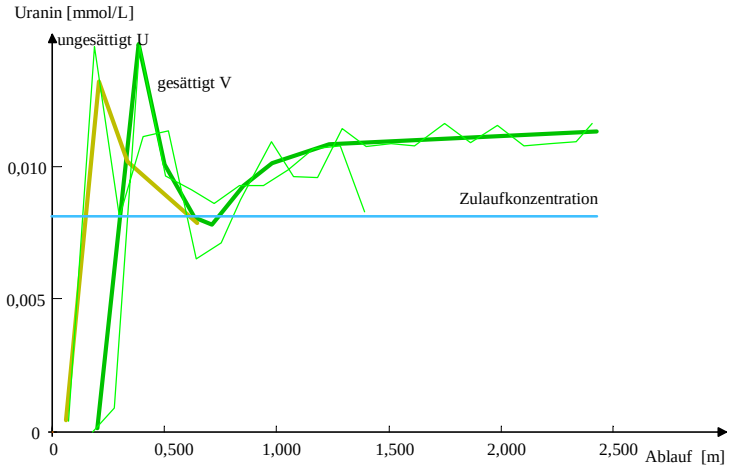

Abb. 3.41: Durchbruchskurven des Uranins im Ablauf einer ungesättigt (U) und einer gesättigt (V) betriebenen Säule im Versuch Saul03

Die eingesetzten Materialien adsorbierten Rhodamin so schwach, dass sich die Isothermen mit den Standardversuchen (Pkt. 3.3.1) nicht bestimmen ließen. Aus einer vollständigen Durchbruchskurve lässt sich die Maximalbeladung unter den Versuchsbedingungen abschätzen. Bei unvollständigen Durchbruchskurven wird alternativ das Beladungsprofil ausgewertet.

3.6.5 Auswertung des Beladungsprofiles (Eindringtiefe)

Die Eindringtiefe von adsorbierten Farbstoffen lässt sich bereits visuell, vor allem in Querschnitten, verfolgen. Dabei stellte sich heraus, dass ungesättigt betriebene Filter aber auch inhomogene Materialien oder ungünstige Zulaufverhältnisse zu ungleichmäßiger Durchströmung der Bodensäule neigen.

Kolmationsschicht 0 cm 1 cm 1,8 cm

10 cm 16 cm 20 cm

29,5 cm 40 cm 50 cm

60 cm 73 cm Bodenplatte

Abb. 3.42: Querschnitte eine ungesättigt betriebene Säule(U)

Kolmationsschicht 0 cm 1,5 cm

9 cm 20 cm 27,5 cm

40 cm 51,5 cm 60 cm

69,5 cm Boden

Abb. 3.43: Querschnitte durch eine gesättigt betriebene Säule (V)

Die Beladung mit organischen Stoffen, speziell mit Farbstoffen, sollte mit den beschriebenen Adstests (Pkt. 3.2.2.2) bestimmt werden. Die Extraktionen mit Wasser und Ethanol im Zentrifugenglas haben sich nicht bewährt. Die Beladung jedes Farbstoffes wird als Tiefenprofil dargestellt (Abb. 3.44 und Abb. 3.45).

Die in 3 mL-Extraktionssäulen eingewogenen (1...3 g) Proben werden dabei schrittweise mit den Lösungsmitteln der WEH-Reihe eluiert. Bei schwach- oder nicht gefärbten Eluaten wird die Elution mit dem Ethanol (WEH5) abgebrochen.

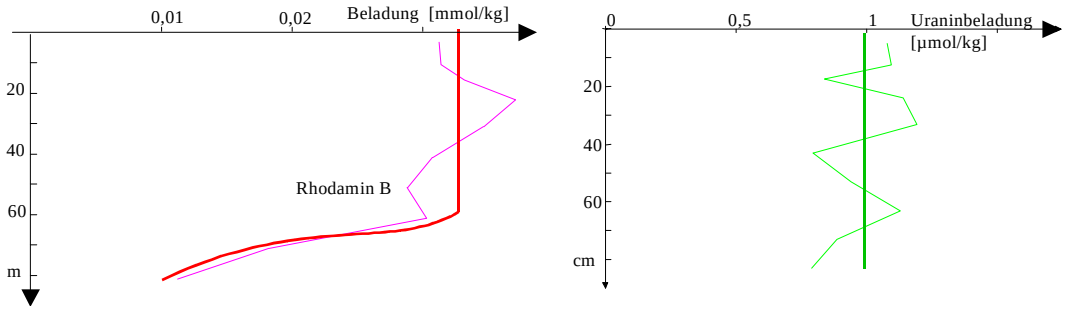

Abb. 3.44: Tiefenprofile der Farbstoffe des Versuches Saul02

Die Farbstoffbeladungen des Versuches Saul02 wurden noch durch Extraktion im Zentrifugenglas bestimmt, während für den Versuches Saul03 bereits der Adstests eingesetzt wurde.

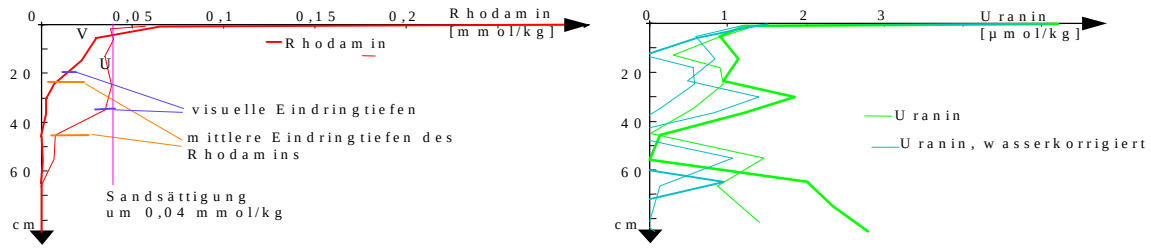

Abb. 3.45: Tiefenprofile der Farbstoffe des Versuches Saul03

Die niedrigen Uraninbeladungen legten den Verdacht nahe, dass es sich dabei um gelöstes Uranin in der Restfeuchte handelt. Die Rückrechnung bestätigte diese Vermutung. Auch die Bindungsstärken, die über die Adstests im Versuch Saul03 bestimmt worden sind, deuten auf nichtsorptiv gebundenes Uranin in der Restfeuchte.

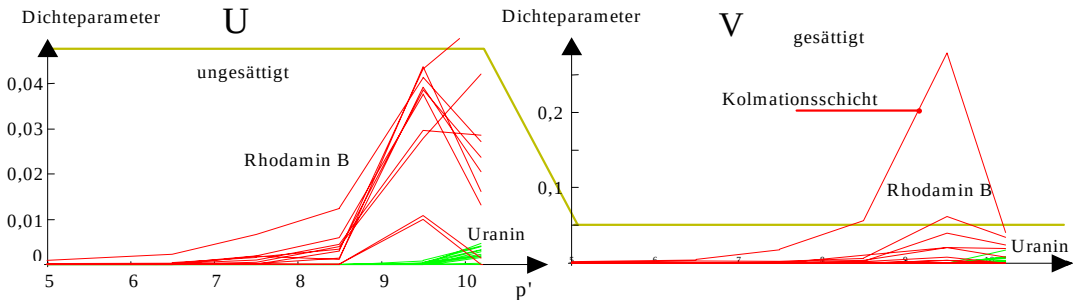

Abb. 3.46: Dichtefunktionen der Adstests zur Ermittlung der Farbstoffbeladung bei der Auswertung der ungesättigt (U) und gesättigt (V) betriebenen Säulen des Versuches Saul03

Damit lässt sich die Vermutung einer schwachen Adsorption von Uranin, das mit Rhodamin konkurriert nicht bestätigen. Die sich auf der Oberfläche der gesättigt betriebenen Säule V gebildete Kolmationsschicht hat erwartungsgemäß eine höhere Beladung (Abb. 3.45 und Abb. 3.46). Über die Säule U lief im Vergleich zu Säule V etwa die doppelte Wassermenge. In dem Tiefenprofil des Rhodamins der Säule U der Abb. 3.45 ist eine gesättigte Front (0,04 mmol/kg) zu erkennen, die etwa 30 cm tief eingedrungen ist. Der Beginn einer derartig eindringenden Beladungsfront zeigt sich andeutungsweise für die Säule V. Durch die ungleichmäßigere Sickerströmung liegt die gemessene Rhodaminbeladung unter der maximal möglichen, die den Ergebnissen der Säule V zufolge um 0,05...0,06 mmol/kg liegt. Die Plausibilität der Versuchsergebnisse wird an Hand von Bilanzrechnungen der Farbstoffe überprüft.

Tab. 3.23: Farbstoffbilanzen der Versuche

in mmol	Saul02		Saul 03_U, ungesättigt		Saul 03_V, gesättigt	
	Uranin	Rhodamin B	Uranin	Rhodamin B	Uranin	Rhodamin B
Säulenablauf	0,461	0,037	0,212	0,006	0,098	0,002
Zulauf	0,471	0,466	0,215	0,215	0,128	0,128
Adsorbiertes (Differenz)	0,010	0,429	0,003	0,208	0,030	0,126
Feststoffbeladung	0,011	0,313	0,010	0,209	0,015	0,087
Adsorbiertes - Feststoffbeladung	-0,001	0,116	-0,008	-0,001	0,016	0,039

Dabei werden die zu-, abgeführten und adsorbierten absoluten Farbstoffmengen (in mmol) miteinander verglichen. Die aus der Differenz Zu-Ablauf berechnete adsorbierte Farbstoffmenge müsste im Idealfall gleich der Feststoffbeladung sein.

Beim Versuch Saul02 fehlen etwa 1/3 des Rhodamins, die mit dem angewandten unzulänglichen Extraktionsverfahren nicht erfasst wurde. Alle anderen Abweichungen können toleriert werden. Damit hat sich die vorgeschlagene Methodik, einschließlich der Feststoffextraktion, über die Adstests bewährt.

Die Ergebnisse erlauben die maximale Kapazität q_m der verwendeten Sande über die Langmuir-Isotherme zu berechnen. Für Quarzsand wird die Adsorptionskonstante K=1,9 aus den Erfahrungsdaten übertragen. Die Rhodamin B-Konzentration betrug 10^{-5} mol/L. Daraus lässt sich abschätzen:

$$\begin{aligned} q &= q_m \cdot \frac{10^K \cdot c}{1+10^K \cdot c} &&= 0{,}03...0{,}06\,\tfrac{\text{mmol}}{\text{kg}} \\ q &= q_m \cdot \frac{10^{1,9} \cdot 10^{-5}}{1+10^{1,9} \cdot 10^{-5}}\,\tfrac{\text{mmol}}{\text{kg}} &&= q_m \cdot \frac{0{,}00079}{1+0{,}00079}\,\tfrac{\text{mmol}}{\text{kg}} \\ q_m &= 38...76\,\tfrac{\text{mmol}}{\text{kg}} \end{aligned} \tag{3.66}$$

Im Ergebnis von Filterversuchen lassen sich zusätzliche Modellparameter gewinnen.

4 Modellierung

4.1 Modellansatz

4.1.1 Modellauswahl

Die einzeln beschriebenen Wechselwirkungen zwischen der Lösungsphase und den Kehrgutfeststoffen einerseits und der Bodenmatrix andererseits bilden hoch komplexe Systeme, deren Eigenschaften nur im Zusammenhang richtig bewertet werden können. Dafür eignen sich Modelle, die alle relevanten chemischen Prozesse enthalten und diese mit Transportvorgängen kombinieren können.

Für die Modellierung der Stoffverlagerung während der Infiltration wurde deshalb das über das Internet als *freeware* zu beziehende geochemische Rechenprogramm PHREEQC2 (PARKHURST & APPELO 1999) mit seinem umfangreichen Basisdatensatz *Wateq4f.dat* ausgewählt.

Dieses ermöglicht folgende Berechnungen chemischer Gleichgewichte für die im Wasser gelösten An- und Kationen:

- Komplexbildung untereinander
- Lösung und Fällung von Mineralien (z.B. Calcit)
- Gasaustausch
- Redoxreaktionen
- Ionenaustausch
- Sorptionsreaktionen definierter Oberflächenkomplexe als Zweischichtmodell

und außerdem

- definierte chemische Reaktionen, ggf. mit Kinetik
- Gleichgewichte mit *festen Lösungen*
- Mischung
- Transport durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*) unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion
- Toträume
- Transport durch Diffusion

Die im Basisdatensatz zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten und Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit u.s.w. lassen sich beliebig erweitern. Es ist also möglich neue Stoffe und Reaktionen in das System einzufügen. Alle weiteren Randbedingungen, wie z.B. pH-Veränderungen, werden dann automatisch mit berücksichtigt.

Die Formulierung der Aufgabenstellung in den sog. Input-files erfordert allerdings besondere Sorgfalt. Die programmeigene Syntax (*manual*: PARKHURST & APPELO 1999) ist dabei zu beachten. Deshalb wurde für die Probleme der sorptiven Stoffverlagerung im Boden bei der Versickerung von Straßenoberflächenwasser ein spezielles Inputfile erstellt, das anschließend vorgestellt wird.

In das Basisprogramm mußten integriert werden:

- gelöste (nichtionogene) organische Stoffe (Spezies)
- Oberflächen, die Oberflächenkomplexe mit diesen Spezies bilden

Für alle entscheidenden Prozesse müssen die Reaktionskonstanten eingesetzt werden. Ein erheblicher Teil der hier vorgestellten Methoden beschäftigt sich mit deren Ermittlung.

4.1.2 Reaktionsmodell

Im Reaktionsmodell sind alle genannten Prozesse enthalten. Zusätzlich werden aber die organischen Komponenten aufgenommen.

Für die unpolare Hintergrundbelastung werden drei Pseudokomponenten definiert:

Un**a** stark unpolare Stoffe, wie höhere PAK

Un**b** stark unpolare Stoffe, wie Naphthen

Un**c** unpolare Stoffe, wie Benzen

Die im Programmansatz vorgeschlagenen Konstanten lassen sich jederzeit ändern.

Dazu werden noch die Stoffe A und B definiert:

St**a**

St**b**

ebenfalls mit freiwählbaren Eigenschaften.

Die Adsorption wird jeweils als Bildung eines Oberflächenkomplexes aus einem freien Oberflächenplatz mit einer Pseudokomponente beschrieben. Der Basisdatensatz enthält eine Standardeisenhydroxidoberfläche mit der Bezeichnung Hfo_, die stark bindende und schwach bindende Oberflächenplätze enthält Hfo_s (*strong*) und Hfo_w (*weak*). Diese kommen aber jeweils in drei, die Oberflächenacidität bestimmenden, Spezies vor:

Hfo_s: **Hfo_sOH, Hfo_sO-, Hfo_sOH2+**

Hfo_w: **Hfo_wOH, Hfo_wO-, Hfo_wOH2+**

Wenn Kationensorption an Eisenhydroxidoberflächen modelliert werden soll, kann auf die im Basisdatensatz vorliegenden Parametersätze zurückgegriffen werden. Dazu genügt es diese Oberflächenspezies in eine Oberflächendefinition (Syntax beachten) einzubinden.

Um unkontrollierte Wechselwirkungen mit dem nicht gerade übersichtlichen Basisdatensatz zu vermeiden werden analoge neue Oberflächenbindungsplätze für die Adsorption organischer Stoffe definiert:

Oc_h stark bindend

Oc_w schwach bindend

Für jede Oberflächenreaktion wird eine Reaktionsgleichung definiert und der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante angegeben. In erster Näherung wurde einfach für die stark bindenden Oberflächenplätze der unpolaren Hintergrundbelastung das Gleichgewicht mit n-Octanol übernommen (lgK_{OW}, s. Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Bildungsgleichgewichte für die Oberflächenreaktionen

Pseudokomponente	Oberflächenkomplex stark bindend	lg K	Oberflächenkomplex schwach bindend	lg K
Una	Oc_h + Una = Oc_hUna	5,0	Oc_w + Una = Oc_wUna	3,0
Unb	Oc_h + Unb = Oc_hUnb	3,4	Oc_w + Unb = Oc_wUnb	1,4
Unc	Oc_h + Unc = Oc_hUnc	2,1	Oc_w + Unc = Oc_wUnc	0,1

Diese Werte liegen in der Größenordnung der in Pkt.3.3 zusammengestellten Daten. Der Unterschied zwischen den Komplexbildungsgleichgewichtskonstanten der stark bindenden und der schwach bindenden Oberflächen beträgt meist etwa 2 Größenordnungen. Dieses wurde bei der Definition der Gleichgewichtskonstanten in Tab. 4.1 berücksichtigt.

Um unerwartete Reaktionen zu vermeiden, sollte eine den betreffenden Straßenoberflächenwässern ähnliche Zusammensetzung eingegeben werden, auch wenn dieses bei der Modellierung der Sorption organischer Stoffe nicht unbedingt erforderlich ist. In weiteren Schritten können dann auch Kationenaustauschvorgänge hinzugefügt werden. Die Parametersätze für den Ionenaustausch sollten bei Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix zu Gunsten des Zweischichtmodellansatzes nicht verwendet werden.

Die Reaktionen werden für ein Lösungsvolumen, Standard ist ein Liter, definiert. Auf dieses Volumen werden Oberflächen, Festphasen und Reaktionen bezogen. Zur Definition einer Oberfläche werden folgende Angaben benötigt:

- Masse der Oberflächenphase [g],
- spezifische Oberfläche [m^2/g] (nur erforderlich, wenn Oberflächenladung berücksichtigt werden soll, sonst Richtwert eingeben),
- Anzahl der Sorptionsplätze [mol] für jede Oberflächenspezies (Bindungsplätze) einzeln.

Diese Daten müssen aus den spezifischen Größen berechnet werden.

4.1.3 Transportmodell

Der Stofftransport wird durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*) beschrieben, die die zu modellierende Stromröhre in eine Kette von Mischreaktoren einteilt. Nach Gleichgewichtseinstellung und Ablauf weiterer definierter Reaktionen wird die wässrige Phase in die nächste Zelle geschoben und die definierten Reaktionen laufen erneut ab. Je mehr Rührstufen hintereinander geschaltet werden, desto mehr nähert sich das System einem Rohrreaktor mit Pfropfenströmungscharakter. Durch Definition von Mischungen zwischen jeweils benachbarten Zellen lässt sich die Rückvermischung vorgeben, die sogenannte longitudinale Dispersion. Diese wird als Dispersivität angegeben (Einheit Länge) und entspricht der auf der Fließstrecke sich erhöhenden Varianz eines Signals.

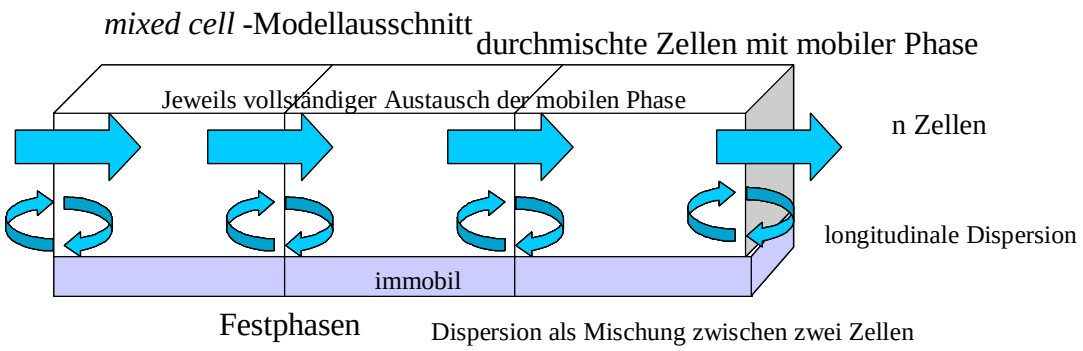

Abb. 4.1: Rührstufenmodell

Jeder Transportschritt (*shift*) entspricht der Verschiebung eines Zelleninhaltes in die nächste Zelle. Für eine aus n-Zellen bestehende Stromröhre werden genau n Transportschritte zum vollständigen Lösungsaustausch benötigt.

4.1.4 Erläuterung des Berechnungensalgorithmus

Für die Durchführung der vorgestellten Berechnungen sollte man sich mit dem geochemischen Berechnungsmodell (Manual, PARKHURST 1995) vertraut machen. Für das Beispielszenario wurde das nachfolgende Inputfile verwendet. Alle Kommentare rechts von "#" werden vom Programm ignoriert. Die Schlüsselworte des Programms sind **fett** hervorgehoben.

```
TITLE                                   # Beginn des 1. Blocks
Saulensorption
##### Definitionen ####                 # Block mit Definitionen:
SOLUTION_MASTER_SPECIES                 # Deklaration der zusätzlichen
UnaUna     0     1     1               # organischen Masterspecies
UnbUnb     0     1     1
UncUnc     0     1     1
Sta Sta    0     1     1
Stb Stb    0     1     1

SOLUTION_SPECIES                        # Definition zusätzlicher Lösungsspecies
Una = Una                               #  Bezeicner der organischen
log_k   0                               #  Stoffe
Unb = Unb
log_k   0
Unc = Unc
log_k   0
Sta = Sta
log_k   0
Stb = Stb
log_k   0

SURFACE_MASTER_SPECIES                  # Deklaration der Masterspezies für Oberflächen
Oc_h   Oc_h                             # stark bindende Sorptionsplätze (high)
Oc_w   Oc_w                             # schwach bindende Sorptionsplätze (weak)

SURFACE_SPECIES                         # Definition der Oberflächenspecies
Oc_h = Oc_h
log_k  0.0
Oc_w = Oc_w
log_k  0.0

#   Ads_Una                             # Definition Oberflächenkomplexbildungsreaktionen
Oc_h + Una = Oc_hUna                    # Reaktionsgleichung
log_k   5.00                            # log (Gleichgewichtskonstante)
Oc_w + Una = Oc_wUna
```

```
log_k   3.00

#   Ads_Unb                         # für jeden Stoff und jede Oberfläche
Oc_h + Unb = Oc_hUnb
log_k   3.40
Oc_w + Unb = Oc_wUnb
log_k   1.40

#   Ads_Unc
Oc_h + Unc = Oc_hUnc
log_k   2.10
Oc_w + Unc = Oc_wUnc
log_k   0.10

#   Ads_Sta
Oc_h + Sta = Oc_hSta
log_k   1.90
Oc_w + Sta = Oc_wSta

log_k   1.90
#   Ads_Stb
Oc_h + Stb = Oc_hStb
log_k   0.00
Oc_w + Stb = Oc_wStb
log_k   -2.00

SOLUTION 0 Zulaufloesung                # Analyse Zulaufwasser
temp10.00
pH7.20
pe 5.00
redoxO(-2)/O(0)
units mg/l                          # Vorgabe der Maßeinheit
Na23.00
K 5.00
Ca120.00
Mg10.00
Cl0.10 charge                       # Ausgleich der Ionenbilanz mit Cl-
S(6)50.00
```

```
C36.00
O(0)6.00
Sta0.010000
Stb0.010000
Una0.000000
Unb0.000000
Unc0.000000
SAVE SOLUTION 0                    # Speichern der Analyse

SOLUTION 1-20  Porenlsg.           # Analyse Zulaufwasser der Zellen 1 ... 20
temp10.00
pH7.20
pe 5.00
redoxO(-2)/O(0)
units mg/l                         # Vorgabe der Maßeinheit
Na23.00
K 5.00
Ca12.00
Mg10.00
Cl 0.10 charge                     # Ausgleich der Ionenbilanz mit Cl-
S(6)5.00
C36.00
O(0)6.00
Sta0.000000
Stb0.000000
Una0.000000
Unb0.000000
Unc0.000000
SAVE SOLUTION 1-20                 # Speichern der Analysen

KNOBS                              # Parameter um ggf. Rechenstabilität zu erreichen
# -i 1000
# -t 1e-12

PRINT                              # zur Gestaltung des Outputfiles
-species false
#-sa false
```

```
SELECTED_OUTPUT                    # Gestaltung der Ausgabetabelle
#-h false                  # intern fuer Version 2.2
-file   xin.prn          # Name der ASCII-Datei mit der Ausc.Tab.
-total Ca Na S(6)          # Parameterlisten:
-molalities Oc_h Oc_hSta Oc_hStb Oc_w Oc_wSta Oc_wStb Sta;
Stb Una Unb Unc
END                                # Ende des ersten Blocks

TITLE                              # Titel des 2. Blocks
Oberflächengleichgewicht
USE SOLUTION 1-20                  # Nutze die Lösungsanalysen
SURFACE 1-20                       # Definition OC-Oberflächen 1-20
-equil solution 1          # Gleichgewicht mit Initiallösung einstellen
Oc_h0.002900       100.004833  # mol, (spez Oberfl.) (Masse)
Oc_w0.072500                       # mol auf 1 L bezogen
-no_edl                    # Berechnung ohne Ladungsterm
SAVE SURFACE 1-20                  # Speichern der Oberflächen
USE SURFACE none                   # das muß so sein
USE SURFACE 1-20                   # das muß so sein
END                                # Ende des 2. Blocks

TITLE                              # Titel des 3. Blocks
Durchfluss
USE SOLUTION 0                     # Benutze abgespeicherte Daten (Zulaufanalyse)

TRANSPORT                          # Transportdefinitionen
  -cells      20                   # Anzahl der Zellen = 20
    -dis      20*0.00              # Dispersivität für 20 Zellen = 0 m
       -l     20*0.050             # Zellenlängen für 20 Zellen = 0,05 m
 -shifts      200        # Anzahl der Austauschschritte = 200
-time_step  0.00        # zugehöriger Zeitschritt hier nicht erforderlich
  -se  2                           # in Ausgabetabelle jede 2.Rechnung
-print 5                   # Anweisungen zum Ausgabefile (*.out)
END                                # Ende des 3. Blocks
```

Folgende Daten können problemlos variiert werden:

- Lösungskonzentrationen (nach SOLUTION)
- Gleichgewichtskonstanten log_K
- Konzentration der Sorptionsplätze
- Anzahl der Zellen bei der Definition der Initiallösungen Oberflächen
  Transport (**cells** ..)
- Anzahl der Austauschschritte (**shifts**)

Bei Erweiterung auf Kationenaustausch ist zu beachten:

Die Masterspecies für Schwermetalle, deren Komplexbildung in der Lösung sind im Basisdatensatz definiert. Die kationenaustauschenden Oberflächen müssen entsprechend Pkt. 2.2.1.7 definiert werden. Die im Basisdatensatz vorhandene Oberflächendefinition entspricht der von amorphen Eisenhydroxid. Die interessierenden Konzentrationen müssen in die **SELECTED_OUTPUT** / **-molalities** -Parameterliste aufgenommen werden. Diese erscheinen dann in der Ausgabetabelle als Spalte [mol/L].

Es wird empfohlen, die Ausgabetabelle über eine Makroanweisung in eine Tabellenkalkulation zu importieren, in der die nachfolgenden Umrechnungen und grafischen Auswertungen definiert sind. So können Variationen von Konzentrationen/Konstanten relativ schnell überblickt werden.

4.2 Anwendungsbeispiele

4.2.1 Durchbruchskurven der Säulenversuche

Die Ergebnisse der Säulenversuche werden durch Modellierung überprüft. Dazu müssen Randbedingungen für die Säulen festgelegt werden.

- Schüttdichte (TS) ρ_S 1,5 kg/L
- Porenvolumen n_p 0,35

Daraus ergibt sich ein Feststoff/Wasser-Verhältnis (analog z):

- 4,286 kg/L

Bei den Berechnungen wurde auch der Einfluss der longitudinalen Dispersion untersucht.

Der Durchbruch des nicht adsorbierbaren Uranins erfolgte nach Austausch eines Porenvolumens (0,35 m), welches 20 Austauschschritten entspricht. Für die Sorptionsparameter des adsorbierten Rhodamin B (Sta) ergaben sich nach wenigen Anpassungsrechnungen folgende Daten:

$K_1 = 1{,}9$ $q_m = 50$ mmol/kg

Dabei wird eine Sättigungsbeladung von 0,04 mmol/kg erreicht.

Eine hohe longitudinale Dispersion tritt vor allem bei ungesättigter Strömung auf. Die Adsorptionsfronten verlaufen dadurch wesentlich flacher. Bei der maximal eingesetzten Dispersivität (0,1 m) passiert der Sta nach kurzer Zeit bereits die Filtersäule. Diese Effekte ähneln auch Kurzschlussströmungen des präferentiellen Flusses.

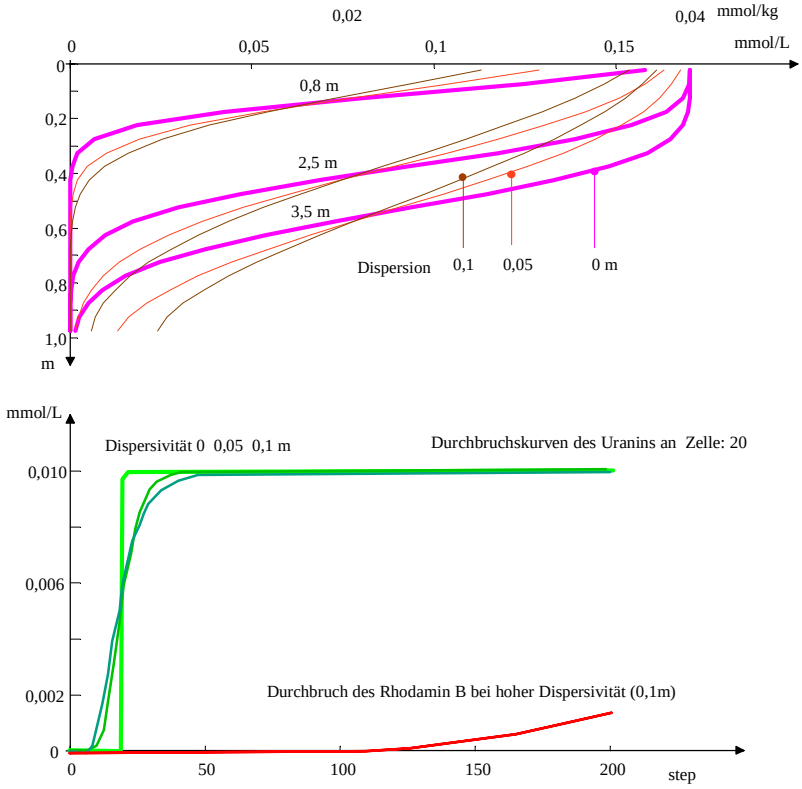

Abb. 4.2: Tiefenprofile (46, 144, 200 step) des Sta (Rhodamin B) und Durchbruchskurve des nichtreagierenden Tracers Uranin (Stb) (beide ohne Dispersion und mit einer Dispersivität von 0,05 m und 0,1 m)

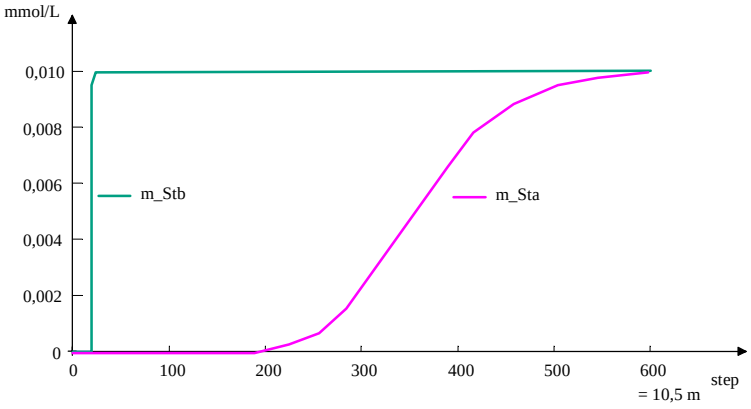

Abb. 4.3: Berechnete Durchbruchskurven bis zu einem Durchsatz von 10,5 m

Eine weitere Modellrechnung (Abb. 4.3) zeigt die theoretische Durchbruchskurve des Versuches, die bis zu einem Durchsatz von 10,5 m berechnet worden ist.

4.2.2 Interpretation von Testergebnissen

Nachdem sich der Berechnungsalgorithmus bestätigt hat, können mit dessen Hilfe die getesteten Sandproben untereinander verglichen werden. Die in Tab. 3.12 zusammengestellten Sorptionsgrössen wurden in das Modell eingesetzt und die Eindringtiefe des Sta (Rhodamin B) berechnet und in Abb. 4.4 dargestellt.

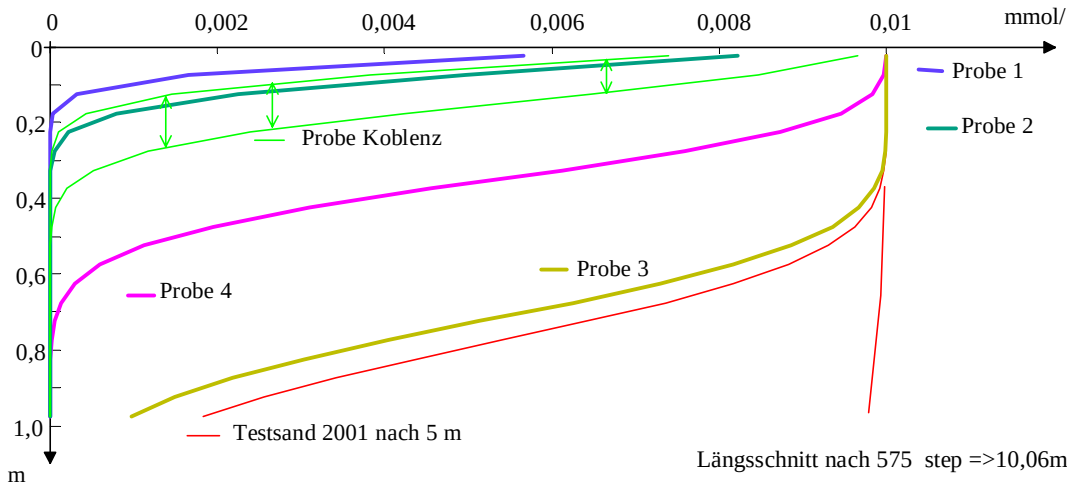

Abb. 4.4: Berechnete Tiefenprofile des Rhodamin B in der Porenlösung der in Pkt.3.3.4.2 getesteten Sande (Zulaufkonzentration 0,01 mmol/L)

Wie auch Abb. 4.4 zeigt, bricht der Farbstoff schon nach ca. 7 m durch den als Testsand bezeichneten Quarzsand durch. Die Durchbruchsfront schreitet etwa doppelt so schnell voran, wie die in der Probe 3. Die beste Rückhaltekapazität weisen die Proben 1 und 2 auf, die allerdings hydraulisch wenig zum Versickern geeignet sind. Für das Material aus Koblenz wurden zwei Anpassungsergebnisse erhalten. Die daraus berechneten Tiefenprofile weichen voneinander ab.

4.2.3 Entwicklung eines Modellszenarios für den sorptiven Stofftransport von organischen Stoffen

Mit den vorliegenden Daten lässt sich nur ein orientierendes Modellszenario für den sorptiven Stofftransport von organischen Stoffen zusammenstellen. Gegenwärtig fehlen noch viele Ausgangsdaten. Trotzdem wird versucht, fehlende Parameter auf der Grundlage der vorgestellten Versuchsergebnisse zu schätzen (Tab. 4.2).

Wie in den vorangegangenen Berechnungen wird von folgender Bodensäule ausgegangen. Für das Bodenmaterial werden die Parameter der Probe 3 verwendet. Das Material ist hydraulisch zur Versickerung (k_f=2,8·10^{-4} m/s = 24 m/d, Dok 2000) geeignet. Die Konzentration der Sorptionsplätze wurde mit den zugehörigen Konstanten durch Batch-Versuche mit Rhodamin B bestimmt. Organische Stoffe werden besser als an reinem Quarzsand adsorbiert, jedoch nicht so gut wie an den gering wasserdurchlässigen Proben, die hydraulisch nicht zur Versickerung von Niederschlagswasser eingesetzt werden sollten. Die Konstanten für schwächer als Rhodamin B adsorbierbaren Stoffe wurden um eine Größenordnung niedriger (lgK-1) und die, für die besser adsorbierbaren Stoffe um eine Größenordnung höher (lgK+1) veranschlagt. Die Konzentrationen der Pseudokomponenten wurden Tab. 3.17 entnommen.

Tab. 4.2: Parameterschätzung

Adsorptionsparameter		Oc_w	Oc_h
Sorptionsplätze	mmol/kg	20	2
lgK(schwach ads.), Schätzung	1	-0,20	1,60
lgK(RhB), bestimmt	1	**1,80**	**3,60**
lgK(sehr gut ads), Schätzung	1	3,80	5,60
Konzentrationen Zulauf, Schätzung			
schwach ads.	mmol/L	0,00004	
RhB	mmol/L	0,00013	
sehr gut ads	mmol/L	0,000002	

Die mit diesen Eingangsgrößen berechneten Durchbruchskurven bis zu einem maximalen Wasserdurchsatz von 31,5 m, welcher im Bereich einer Jahresbeaufschlagung von Regensickerbecken (Tab. 2.9) liegt, zeigt Abb. 4.5.

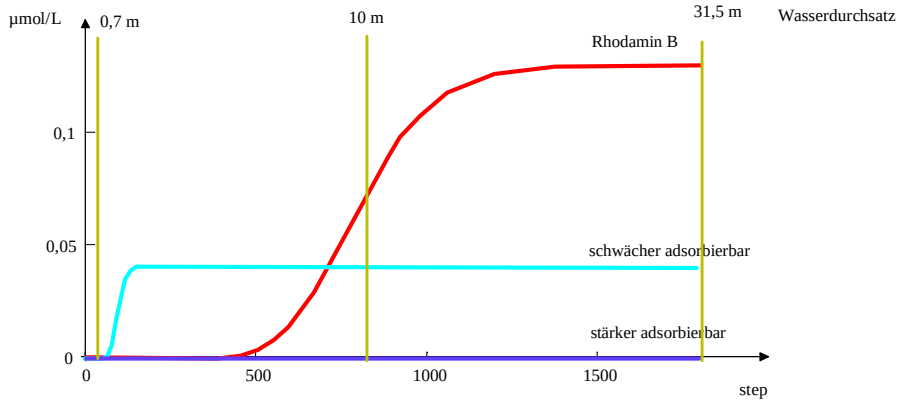

Abb. 4.5: Durchbruchskurven der definierten Pseudokomponenten

Es zeigt sich, dass die für das Straßenoberflächenwasser postulierten organischen Pseudokomponenten teilweise in das Grundwasser gelangen können. Die stärker als Rhodamin B adsorbierenden Stoffe werden in den oberen Bodenbereichen fixiert. Die Lösungskonzentration in logarithmischem Maßstab zeigt.

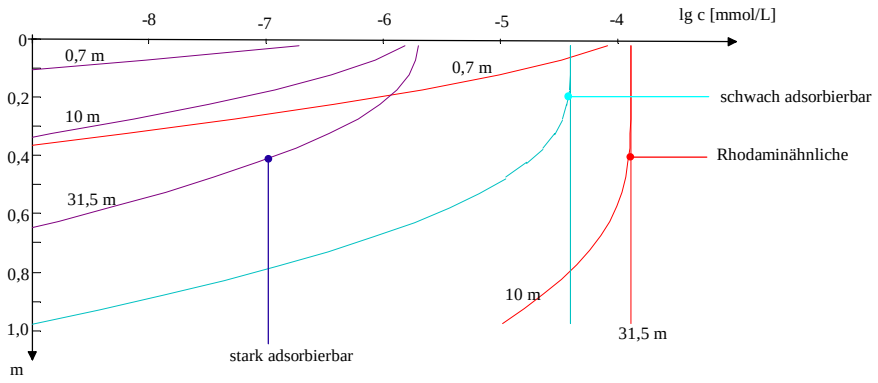

Abb. 4.6: Berechnete Tiefenprofile der eingedrungenen organischen Stoffe

Die schwach adsorbierenden Stoffe passieren die Bodenschichten relativ schnell. Das bedeutet, dass die stoffliche Zusammensetzung und das Gefährdungspotential, vor allem dieser Pseudokomponenten, zu untersuchen.

5 Einsatz der Methoden zur Bewertung von Böden

5.1 Handlungsalgorithmus

5.1.1 Fallunterscheidung

Die hier vorgestellten Methoden müssen der jeweiligen Problematik angemessen eingesetzt werden. Dabei richtet sich der Untersuchungsaufwand nach dem Aufwand für eine in Vorbereitung befindliche Maßnahme oder nach dem größten anzunehmenden Schadensfall. Durch systematische allgemein zugängliche Ablage der gewonnenen und interpretierten Daten ist eine möglichst hohe Wiederverwendung einmal durchgeführter Untersuchungen anzustreben.

Deshalb sollten folgende Fälle unterschieden werden:

A Aufgaben, im Rahmen von Überwachungs- und Monitoringmaßnahmen

B Voruntersuchungen

C Kleintechnische Versuche (Bemessungs-, Projektierungsleistungen und Schadensbegutachtungen)

D Pilotanlagen und Großversuche.

Für die Bearbeitung einer Maßnahme mit hoher Aufwandsstufe sollten die Untersuchungen für geringere Aufwandsstufen mit durchgeführt werden.

5.1.2 Überwachung und Monitoring

Die Bewirtschaftung von Verkehrsflächen sollte zunächst gut dokumentiert werden. Dazu zählen die:

- Quantifizierung der eingesetzten Hilfsstoffe,
- Dokumentation des Verkehrsaufkommens,
- Messung der erfassten Kehrgutmengen,
- Dokumentation der meteorologischen Daten
- Messung der abgeleiteten Straßenoberflächenwässer und der Leistungsfähigkeit der dafür vorgesehenen Behandlungsanlagen und
- Durchführung von Wasser- und Kehrgutanalysen.

Die Analytik sollte sich nach Tab. 3.1 orientieren. Analysenhäufigkeit und konkrete Parameterlisten sind mit den zuständigen Umweltämtern und ggf. Wasserversorgern abzustimmen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für bestimmte Stoffe, wie MtBE und Metabolite gegenwärtig kaum Daten vorliegen und deshalb die Untersuchung dieser Parameter besonders wichtig ist.

Daneben sollten Parameter des beschriebenen *ergänzenden Untersuchungsprogrammes* mit bestimmt werden:

- UV/VIS-Spektren (DOC aus der gleichen Probe)
- regelmäßig und
- Batchversuche mit Kehrgut nach Pkt. 3.4.1
- Adstest (Octadecyl) von Straßenoberflächenwasser und/oder Kehrgutsuspensionen
- Adstest (Eluat) ggf. mit weitergehender Analytik.

Die Adstests können zunächst auch in Maßnahmen der Grundlagenforschung integriert werden.

5.1.3 Voruntersuchungen

Voruntersuchungen sollten auf einer fundierten Datenbasis aus dem Monitoring aufbauen. Die zur Versickerung vorgesehenen Materialien werden entnommen und untersucht:

- Korngrößenanalyse, k_f-Berechnung
- Erhebung der Betriebsdaten von Versickerungsanlagen
- Auswertung der Sickerhydraulik nach Pkt.2.2.3
- Bestimmung von Sorptionsisothermen (Rhodamin B) nach Pkt.3.3.1

Aus Kehrgutproben ist nach 3.4.1 und 3.4.2 das repräsentative Phasenverhältnis zu bestimmen.

Die gelösten organischen Stoffe verschiedener Kehrgutsuspensionen sind mit Adstests näher zu charakterisieren.

Von Kehrgutproben sind die organische Stoffe zu extrahieren (Adstest-Elution). Wenn möglich können die Eluate analytisch weiter untersucht werden.

Die biologische Abbaubarkeit der Kehrgutsuspensionen sind nach Pkt.3.5.2 zu untersuchen

Aus den Ergebnissen und Erfahrungswerten sind Modellszenarien für die Infiltration von Kehrgutsuspensionen zu entwickeln. Das entspricht einer geeigneten Wahl der für Modellrechnungen nach Pkt.4 erforderlichen Daten.

Die Materialien werden entsprechend der durchgeführten Modellrechnungen bewertet.

5.1.4 Kleintechnische Versuche und Betrieb von Pilotanlagen

Kleintechnische Versuche oder sogar Pilotanlagen werden erforderlich (Einzelfallprüfung), wenn:

- aus Sieblinien keine Sickerleistungen angegeben werden können,
- Straßenoberflächenwässer mit hoher Kolmationsneigung vorliegen,
- Voruntersuchungen widersprüchliche oder nicht verwendbare Ergebnisse lieferten oder
- die Bemessung auf der Grundlage der vorangegangenen Untersuchungen mit unvertretbar hohen Risiken verbunden ist.

Kleintechnische Versuche nach Pkt.3.6 lassen sich nur auf einer ausreichenden Datenbasis von Monitoring und Voruntersuchungen, die das Versuchsprogramm bestimmen, erfolgreich durchführen. Alle vorgestellten Methoden können eingesetzt werden. Diese Untersuchungen sollten mit Forschungsleistungen kombiniert werden.

5.2 Forschungsbedarf

Die hier zusammengestellten Methoden konnten noch nicht vollständig an einem Objekt erprobt werden. Die methodische Entwicklung erfolgte mit Kehrgutproben der A15 bei Cottbus und verschiedenen Sandproben aus Cottbus (Brandenburg), Thüringen und Rheinland Pfalz. Für die Problematik wurde ein Konzept entwickelt, dass vor allem auf der Bestimmung von Summenparametern basiert. Hier sind eine Reihe von methodischen und theoretischen Weiterentwicklungen erforderlich, ohne das damit die hier vorgestellten Verfahren in Frage gestellt werden müssen. Auf noch offene Fragen wurde bei der Vorstellung der einzelnen Methoden bereits hingewiesen.

Die entwickelten neuen Konzepte sollten intensiv diskutiert und im Rahmen begleitender Forschung in die Praxis überführt werden. Durch die Anwendung dieser Methoden werden Parametersätze für verschiedene Böden und Anwendungsformen ermittelt. Mit zunehmender Erfahrung können diese Daten für die Modellierung eingesetzt werden und einen Teil aufwendiger experimenteller Arbeiten ablösen.

6 Zusammenfassung

Die zu versickernden Straßenoberflächen- Oberflächen- oder schwach belasteten Abwässer sind in ihrerer Zusammensetzung und ihrem zeitlichen Beschaffenheitsverhalten extrem heterogen. Das erschwert ingenieurtechnische Entscheidungen auch bei Vorliegen umfangreicher statistischer Daten.

Für Straßenoberflächenwässer lassen sich reproduzierbare Modellwässer aus Kehrgut und deionisiertem Wasser herstellen, die auf typische Niederschlagsereignisse ausgerichtet werden können. Die reproduzierbare Herstellung von Kehrgutsuspensionen als Modellwässer für die Straßenoberflächenwässer bildet den Kern der experimentellen Methodik.

Für die analytische Bewertung von Straßenoberflächenwässern, Kehrgut und schwach belasteten Abwässern wurde eine Liste mit herkömmlichen Parametern zusammengestellt. Die ergänzende Parameterliste enthält die Parameter, die im Rahmen der vorgestellten Methoden von Bedeutung sind und die relativ kostengünstig angewandt werden können.

Zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit natürlicher Böden sind die folgende Prozesse zu quantifizieren:

- Sickerhydraulik mit Kolmation
- Transportprozesse
- Sorption und Ionenaustausch
- biochemische Abbauprozesse

Für diese Prozesse wurden jeweils Beschreibungsmöglichkeiten zusammengestellt und Methoden zur experimentellen und theoretischen Parameterermittlung entwickelt.

Für die Kalkulation chemischer Prozesse bei der Versickerung werden diese in einem geochemischen Berechnungsmodell (PhreeqC) zusammengefasst. Mit Hilfe berechneter Szenarien lassen sich die unterschiedlichen Eigenschaften von Böden hinsichtlich der in den Szenarien definierten Kriterien bewerten.

7 Literaturverzeichnis

ANNESINI, M.C.; GIRONI, F.; MONTICELLI, B. (2000): Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds; Water Research, Volume 34, Issue 11

Anonymus 1: Angaben vom Brandenburgischen Autobahnamt Stolpe bzw. der Autobahnmeisterei Cottbus, 2000

Anonymus 2: Angaben zu den Wasserschutzgebietsgrenzen; Untere Wasserbehörde Cottbus, 2000

Anonymus 3: Richtlinie für bautechnische Maßnahmen an Straßen in Wassergewinnungsgebieten. Bundesministerium für Verkehr, 1982

Anonymus 4: Wasserrundbrief 3, Niederschlagswasserversickerung. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landewirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, 1998

Anonymus 5: Doppelring-Tensionsinfiltrometer; Bedienanleitung; Umwelt-Geräte-Technik GmbH, Müncheberg

Anonymus 6: Arbeitsgruppe Erd- und Grundbau Richtlinien für die Anlage von Straßen RAS; Teil: Entwässerung RAS-Ew; Forschungsgruppe für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, 1987

APPELO, C.A.J. & POSTMA, D.(1993): Geochemistry, groundwater and pollution; A:A:BALKEMA/ROTTERDAM/BROOKFIELD

ATV-A 138 Entwurf: Planung, Bau und Betrieb von Anlagen zur Versickerung von Niederschlagswasser, Hennef: GFA November 1999

Autorenkollektiv (1971): Komplexes Lehrwerk Grundstudium Chemie, Lehrbuch 3-Physikalische Methoden der Strukturaufklärung; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig

BAUMANN,TH.;MIKULLA,CH;ZEYN,A;NIEßNER,R. (1994): Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Einflußbereich einer Hausmülldeponie; Teil2 ...LHKW, PAK, Dichtungen; Vom Wasser, 82

BEIMS, U. (1999): Untersuchungen zur Herstellung und Bewertung bodenverbessernder Substrate aus Massenabfällen für die landwirtschaftliche Rekultivierung...; Teilthema: Labor-, Felduntersuchungen und Prognose zur Bewertung bodenverbessernder Substrate; Abschlußbericht I.f. Forschung und Weiterbildung, Dresdner Grundwasser Consulting GmbH,. FIB Finsterwalde

BERNHARDT, H. (1988): Bewertung von Inhaltsstoffen des Roh- und Trinkwassers aus der Sicht der Wasserversorgung; In: Wasserwerks- und Trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe; DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn

BÖHLER (1973): Weiterentwicklung der Siebtests und Anwendung bei der Suspensionsfiltration über Kies; PWT V5; Prowa Dresden

BRAND, T. (1996): Numerische Simulation dreidimensionaler Strömungs-, Transport- und hydrogeochemischer Reaktionsprozesse im Grundwasserabstrom von Braunkohletagebaukippen; Besondere Mitteilung zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr.59; Essen

BRUNNER, P. G. (1998): Bodenfilter zur Regenwasserbehandlung im Misch- und Trennsystem; HANDBUCH Wasser 4; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Würtemberg, Karlsruhe

BTUC (1999): Innovationskolleg; Ökologisches Entwicklungspotential der Bergbaufolgelandschaften im Lausitzer Braunkohlerevier -Abschußbericht-; BTUC

BUSCH,K. F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): Geohydraulik; 3. neubearbeitete Auflage; Gebr. Bornträger Berlin

DIN 18130-1: Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes; Teil 1: Laborversuche; Normenausschuß Bauwesen Mai 1998

DIN 18196: Erd- und Grundbau; Bodenklassifikation für bautechnische Zwecke Normenausschuß Bauwesen Oktober 1988

Dok (2000): KOCH, R.; MANGOLD, S.; PREUß, V.; SCHÖPKE, R.; STRIEMANN, A.: Erarbeitung einer Standardmethode zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von Böden zur Abwasserbehandlung; Abschlußbericht für die Thüringer Landesanstalt für Umwelt zum Werkvertrag Nr. 32/5/41/53801; BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik 31.08.2000; unveröffentlicht

Dok (2000a): KOCH, R.; MANGOLD, S.; PREUß, V.; SCHÖPKE, R.; STRIEMANN, A.: 1.Zwischenbericht: Validierung der Standardmethoden zur Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften und Abbaueffekte von natürlichen Böden für die Behandlung schwachbelasteter Abwässer - Vorbereitung und Einführung in die Praxis-BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik 15.11.00; 2000 F 00 1009/4101; 2000 F 00 1048/4101/VE 2001-unveröffentlicht-

DÖRING, U. (1997): Transport der reaktiven Stoffe Eosin, Uranin und Lithium in einem heterogenen Grundwasserleiter; Berichte des Forschungszentrums Jülich; 3354; ISSN 0944-2952

DURNER, W. (1991): Vorhersage der hydraulischen Leitfähigkeit strukturierter Böden; Dissertation der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth

DVGW Regelwerk Arbeitsblatt W101: Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete I.Teil Schutzgebiete für Grundwasser DVGW Februar 1995

DYWIDAG: Abscheideranlagen für Leichtflüssigkeiten nach RiStWag. Produktinformation der Dyckerhoff & Widmann GmbH

DZOMBAK, D.A. & MOREL, F.M.M.(1990): Surface complexation modelling; New York: Wiley-Interscience,0

ENGLERT, A.; HASHAGEN, U.; JAEKEL, U.; NITZSCHE, O.; SCHWARZE, H.; VEREECKEN, H. (2000): Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser - Untersuchungen am Testfeld Krauthausen; Grundwasser 3/2000

GIMBEL, R.; GERLACH, M.; NAHRSTEDT, M. (1996); ROHN, A.: Bewertung der Gewässergüte von Saale und Havel hinsichtlich der Trinkwassernutzung; Teilprojekt 9: Uferfiltration; Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben 02 WT9265/7, Duisburg 1996

GIMBEL, R.; SONTHEIMER, H. (1987): Erprobung und Weiterentwicklung eines Testfilters zur frühzeitigen Erkennung von unerwünschten Qualitätsbeeinträchtigungen bei Uferfiltratwasserwerken; BMFT-Schlußbericht 02 WT 86290, Karlsruhe 1987

GOEHRENDT, C.: Voruntersuchungen zur Behandlung von Straßenoberflächenabwässern, Diplomarbeit; Diplomarbeit BTUC; LS Wassertechnik 12/1999

GRETZSCHEL, O.: Randbedingungen, Rechtsstand und Langzeitverhalten von Regenwasserversickerungsanlagen; Diplomarbeit, BTU Cottbus LS Abwassertechnik, 15. Juli 2000

GROTEHUSMANN, D. (1995): Versickerung von Niederschlagsabflüssen unter Berücksichtigung des Grundwasserschutzes; Universität Hannover, Fachbereich Bauingenieur- und Vermessungswesen, Dissertation, 1995

HAHN, M.; KÖNNEMANN, T.; MANGOLD, S.; OUERFELLI, I.;PREUß, V.; SCHÖPKE, R.; SONNTAG, B. (2000): Literaturstudie zum Thema: Darstellung und Bewertung des Wissensstandes zum Schadstoffabbau und -transport in natürlichen Böden; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.4; ISBN 3-934294-03-0

HARMS, R., W. (1994): Versickerung von Niederschlagswasser. In: Wasser Abwasser Praxis, 3 (1994,) Nr. 3

HELLMANN, H. (1994): UV-derivativ-Spektren zur Vorabschätzung des...von PAK in Schwebstoffen und Sedimenten der Gewässer; Acta hydrochum hydrobiol.22(1994)3;138ff

HELLMANN, H. (1994a): Nutzen der UV/VIS-Derivativ-Spektroskopie in der Wasseranalytik; Vom Wasser, 82, 49-65

HIRNER, A.V.;PESTKE, F.M.; BUSCHE, U. (1994): Konzepte zur Mobilitätsabschätzung von Schadstoffen in Boden- und Abfallmaterialien; Acta hydrochem. hydrobiol.26(1998)4 226f

HOBBY, R.; GIMBEL, R. (1988): Bisherige Ergebnisse von Testfilteruntersuchungen an Abwässern aus Kommunen und der Zellstoffindustrie; In: Wasserwerks- und Trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn

HUBER, L.; FRIMMEL, F., H. (1994) : Zum Transportverhalten von Cadmium, Blei und Kupfer in ausgewählten mineralischen Phasen von Grundwasserleitern; Vom Wasser, 83, 9-22

HÜTTL, R.; KLEM, D.; WEBER, E. (Hrsg.) (1999): Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften; Walter de Gruyter Berlin New York 1999

Inst. f. Hydrologie und WW (IHW), Karlsruhe (1994): BMBF-Verbundvorhaben "Prognosemodell für die Gewässerbelastung durch Stofftransport aus kleinen Einzugsgebieten; Uni Karlsruhe -Zwischenbericht-

JAEGER, R.; LIEDL, R. (2000): Prognose der Sorptionskinetik organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial; Grundwasser 2/2000

KITTNER, H., STARKE, W., WISSEL,D.: Wasserversorgung; Verlag für Bauwesen, Berlin 1975

KOCH,R.; WAGNER, B.O. (1991): Umweltchemikalien (physikalisch, chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte,...); VCH, Verlagsgesellschaft D-6940 Weinheim 1991

KONSTANTINOU, I., K.; ALBANIS, T.,A.; PETRAKIS, D., E.; POMONIS, P., J.(2000): Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays, Fe¯Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates; Water Research, Volume 34, (2000) Issue 12, Pages 3123-3136

KOß, V. (1997): Umweltchemie; Eine Einführung für Studium und Praxis; Springer Berlin.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.(2000): Multicomponent biosorption in fixed beds; Water Research, Volume 34, Issue 12, Pages 3186-3196

KRAUTH, KH.; STOTZ, G. (1993): Qualitativer und quantitativer Einfluss von Absetzanlagen auf den Betrieb von Versickerungsbecken. In: Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Nr. 672, Bonn

KÜMMEL, R. & WORCH, E. (1990): Adsorption aus wässrigen Lösungen; Leipzig

LEHMANN, W. (1977): BMBF-Verbundprojekt "Prognosemodell für die Gewässerbelastung durch Stofftransport aus kleinen Einzugsgebieten" (Weiherbach-Projekt); Schlussbericht (Kurzfassung): http://www.bio-geo.uni-karlsruhe.de/Projekte/Weiherbach/wb-0.htm

LÖFFLER (1969) : Zur Technologie und Bemessung offener Infiltrationsanlagen für Grundwasseranreicherung; Dissertation TU Dresden

MAECKELBURG, DIETRICH: (1978): Die hydraulisch wirksame Korngröße eng klassierter Schüttungen- ein nützlicher Kennwert für die Praxis; gwf wasser/abwasser 119(1978)H1

MENSCHEL et al (1989): Nachweis der Leistungsparameter der GWA mit Filtersandreinigungsgerät am Standort Neuzittau ; F/E-Bericht Forschungszentrum Wassertechnik Dresden

Meteorologischer Dienst der DDR (1988): Klimadaten, Handbuch für die Praxis; Potsdam

NADLER, A.; MEIßNER, E. (2001): Ergebnisse einer Versuchsanlage zur Versickerung des Niederschlagswassers von Straßen KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 2001 (48) Nr.5/2001

PARKHURST, D. (1995): User's guide to phreeqc-a computer program for specication, reaction-path,advective-transport, and inverse geochemical calculations; Water-Resources Investigations Report 95-4227;

PARKHURST, D.L.; APPELO, C.A.J (1999): User's guide to PHREEQC; (Version 2)--a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations; U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p; http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html

Prowa (1989): Entwurf WAPRO 1.17; Prowa BT Cottbus

RÄTZSCH, M., T.; KEHLEN, H. (1983): Kontinuierliche Thermodynamik komplexer Vielstoffsysteme; Mitteilungen der Chemischen Gesellschaft der DDR, 30 (1983)1

RÜGNER, H.; KLEINEIDAM, S.; GRATHWOHL, P. (1997): Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial am Beispiel des Phenanthrens; Grundwasser 3/97 S.133-138

SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL (1995): Lehrbuch der Bodenkunde; 13. durchges. Auflage; Stuttgart

SCHIRMER, M. (1999): Das Verhalten des Benzininhaltstoffes Methyltertiärbutylether (MtBE) in Grundwasser; Grundwasser 3/99

SCHMIDT, W.-D. (1994): Stand der künstlichen Grundwasseranreicherung in Deutschland; gwf Wasser Abwasser 135(1994)Nr.5

SCHÖPKE, R. (1985): Suspensionsfiltration- Arbeitsgrundlagen der Brigade Verfahrensgruppe Wasserversorgung; VEB Prowa BT Cottbus , -unveröffentlicht-

SCHÖPKE, R. (1989) : Laborversuche zum Vorbereitung der GWA Sdier; Bericht Prowa Cottbus, -unveröffentlicht-

SCHÖPKE, R. (1989a): Verfahrenstechnische Untersuchungen zum Investitionsvorhaben WW-Görlitz/Weinhübel; Bericht Prowa Cottbus, -unveröffentlicht-

SCHÖPKE, R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern; Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2 1999; ISBN 3-934294-01-4

SCHWARZ, A.; KAUPENJOHANN, M. (2001): Vorhersagbarkeit des Stofftransportes in Böden unter Berücksichtigung des schnellen Flusses (preferential flow); KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 2001(48) Nr.1

SONTHEIMER, FRICK, FETTIG, HÖRNER & HUBELE (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung; Karlsruhe

SONTHEIMER, H. (1988): Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern; In: Wasserwerks- und Trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe

TESSERAUX, I.; KOSS, G. (1999): Toxikologie von Methyl-Butylether (MTBE) als Bestandteil des Otto-Motoren-Kraftstoffes; Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 4/99

VOBACH, V. GOTTSCHALDT, N. BEER, A.KLAUS, R. (1977): Ergebnisse der Eliminierungsanalyse Teil 2: Ein Beitrag zur Theorie des organischen Stoffkomplexes; Acta hydrochemica et hydrobiologica 5(1977)4 S337-349

WORCH, E. (2000): Adsorptionsprozesse zur Wasseraufbereitung - neuere Aspekte der Prozessmodellierung; SFB 193 - Biologische Abwasserreinigung 13; Technische Universität Berlin

8 Abbildungen

Abb. 2.1: Strukturformeln des MtBE und dessen Metaboliten t-Butylalkohol (TBA) und Tertiärbutylformiat (TBF) 9

Abb. 2.2: Charakterisierung unpolarer organischer Stoffe durch Darstellung in der lg K_{OW}-Molmasse-Ebene als zweidimensionales Kontinuum, mit PAK=Polyzyclische Aromaten, PCB=Polychlorierte Biphenyle, HCB= Hexachlorbenzol, TCDD=Dioxinrepräsentant (Sevesogift) 11

Abb. 2.3: Konstruktion der Dichtefunktion aus einer geordneten Reihe von Fraktionen über die Summenkurve 12

Abb. 2.4: Langmuir-Isotherme in Normaldarstellung und in linearisierter Form (links) 14

Abb. 2.5: Freundlich-Isotherme in linearisierter (doppeltlogarithmischer) Darstellung 14

Abb. 2.6: Einteilung von Rohwässern in Wasserwerksrelevante (WWR) und Trinkwasserrelevante Stoffe (TWR) 20

Abb. 2.7: Schema einer Testfilteranlage 20

Abb. 2.8: Schema der die Versickerung beeinflussenden Randbedingungen 22

Abb. 2.9: Phasen bei der Versickerung während eines Niederschlagsereignisses 24

Abb. 2.10: Invasionsphase 27

Abb. 2.11: Kolmationsphase 29

Abb. 3.1: Vergleichsspektren von Aromaten 32

Abb. 3.2: UV-Spektren einer Schwarzlauge (ligninhaltiges Abwasser eines Hanfaufschlusses) 33

Abb. 3.3: Spektrum des Rhodamin B mit 1. und 2. Ableitung (nicht maßstäblich) 34

Abb. 3.4: Kalibrationskurve für Rhodamin B (dicke Linie) Die dünnen Linien entsprechen den bei verschiedenen Neutralsalzzusätzen (0...1508 mmol/L NaCl) bestimmten Kalibrationskurven. 35

Abb. 3.5: Wichtungsfunktion 36

Abb. 3.6: Konstruktion eines Spektrums aus Messungen unterschiedlicher Verdünnung 36

Abb. 3.7: Anwendungsbeispiel für die Spektrenauswertung 39

Abb. 3.8: Arbeitsplatz zur Durchführung von Adstests (Vakuumpumpe, Extraktionssystem mit Säulen) 40

Abb. 3.9: *Dichteverteilungsfunktionen* der geprüften Farbstoffe 43

Abb. 3.10: Strukturformeln der ausgewählten Testsubstanzen (Farbstoffe) 44

Abb. 3.11: Sorptionsverhalten der ausgewählten Farbstoffe an Octadecylsäulen (C-18) 45

Abb. 3.12: Lage der Testsubstanzen in der log K_{OW}-Molmassen-Ebene (nach Abb. 2.2) 46

Abb. 3.13: Ansatzspektren zur Bestimmung der 4 Farbstoffe in Wasser 47

Abb. 3.14: Spektren und 1.Ableitung der angefärbten Kehrgutsuspension V2-0 (Wasserphase) zur Bestimmung der Farbstoffanteile 47

Abb. 3.15: Auswertung auf der Basis von Uranin und Rhodamin B (2 Vergleichsspektren) 48

Abb. 3.16: Typische Farbstoffadsorptionsisotherme in doppeltlogarithmischer Darstellung zur Bestimmung der Freundlich-Isothermenparameter (Sand bei Koblenz) 51

Abb. 3.17: Interpolation einer Isotherme durch mehrere Freundlich-Isothermen 53

Abb. 3.18: Beispielanpassung TBA und MtBE an Adsorberharz 56

Abb. 3.19: Gegenüberstellung der Dichtefunktionen von angefärbtem Kehrgut, Testsand (nur Uranin und Rhodamin B) mit dem Octadecyl-Standard 59

Abb. 3.20: UV-Spektren verschiedener Kehrgutsuspensionen (Bezeichnung nach Adstest-Nr.) 60

Abb. 3.21: Dichteverteilung der in Tab. 3.14 zusammengestellten Beladungen von Kehrgutbestandteilen 61

Abb. 3.22: Relative Dichteverteilung der in Tab. 3.14 zusammengestellten Beladungen von Kehrgutbestandteilen 61

Abb. 3.23: Spektren im visuellen Bereich mit Kennzeichnung einer Spurenbande um 660nm 62

Abb. 3.24: Verteilungsfunktionen und Summenkurven UV-absorbierbarer unpolarer Stoffe (als E254) aus dem echt gelösten Anteil der Kehrgutsuspensionen. Die Sorptionseigenschaften der Testfarbstoffe wurden in den Hintergrund eingezeichnet. 63

Abb. 3.25: Vergleich der mittleren Verteilungsfunktionen (E254) der an C18 adsorbierbaren Kehrgutlösungsbestandteile mit der mittleren Verteilungfunktion aus dem Kehrgut eluierbarer Stoffe 64

Abb. 3.27: Adsorptionsisothermen von Kupfer an Kehrgut (1999) und einem Testsand 66

Abb. 3.28: Versuchsanordnung in der Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung der Gleichgewichtseinstellung einer Probe mit Kupferionen 67

Abb. 3.30: Bestimmung der bei Niederschlagsereignissen im Straßenoberflächenwasser sich einstellende Phasenverhältnisse aus dem Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten mit denen aus den Batch-Versuchen 73

Abb. 3.31: Bestimmung des repräsentativen Phasenverhältnisses z für das Kehrgut 2001 74

Abb. 3.32: Absetzkurven von konzentrierten Kehrgutsuspensionen (Kehrgut 2000) 75

Abb. 3.33: Abhängigkeit der Trübung von Kehrgutsuspensionen nach Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Tausalzzugabe 76

Abb. 3.34: Ablauf der REV-Fluidzirkulationsversuche zur Bestimmung des Mobilisierungspunktes.. 76

Abb. 3.35: Korrigierte Zehrungskurven für Kehrgutsuspensionen und Zehrungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom BSB 78

Abb. 3.36: UV-Spektren der Kehrgutsuspensionen, Differenzspektrum und erste Ableitungen 79

Abb. 3.37: Übertragung der Bodenpassage auf Versuchsanordnungen mit gesättigt oder ungesättigt durchströmten Bodensäulen 80

Abb. 3.38: Versuchsanordnungen 81

Abb. 3.39: Hydraulisches Verhalten der gesättigten Säule Saul03_V (+=berechnet über Gl.(3.62), X=nach Gl.(3.63)). Die Kolmationsphase wurde in diesem Versuch noch nicht erreicht. .. 84

Abb. 3.40: Durchbruchskurven und Farbstoffbilanzen des Versuches Saul02 mit kontinuierlichem Durchfluss. Mit P wurde die Versuchspause während der Nacht gekennzeichnet. Der mögliche weitere Verlauf des Rhodamindurchbruches ist gestrichelt dargestellt. 85

Abb. 3.41: Durchbruchskurven des Uranins im Ablauf einer ungesättigt (U) und einer gesättigt (V) betriebenen Säule im Versuch Saul03 86

Abb. 3.42: Querschnitte eine ungesättigt betriebene Säule(U) 87

Abb. 3.43: Querschnitte durch eine gesättigt betriebene Säule (V) 88

Abb. 3.44: Tiefenprofile der Farbstoffe des Versuches Saul02 89

Abb. 3.45: Tiefenprofile der Farbstoffe des Versuches Saul03 89

Abb. 3.46: Dichtefunktionen der Adstests zur Ermittlung der Farbstoffbeladung bei der Auswertung der ungesättigt (U) und gesättigt (V) betriebenen Säulen des Versuches Saul03 90

Abb. 4.1: Rührstufenmodell 93

Abb. 4.2: Tiefenprofile (46, 144, 200 step) des Sta (Rhodamin B) und Durchbruchskurve des nichtreagierenden Tracers Uranin (Stb) (beide ohne Dispersion und mit einer Dispersivität von 0,05 m und 0,1 m) 99

Abb. 4.4: Berechnete Tiefenprofile des Rhodamin B in der Porenlösung der in Pkt.3.3.4.2 getesteten Sande (Zulaufkonzentration 0,01 mmol/L) 100

Abb. 4.6: Berechnete Tiefenprofile der eingedrungenen organischen Stoffe 101

9 Tabellen

Tab. 2.1: Unterschiede zwischen Straßenoberflächenwässern, Oberflächengewässern und schwach belasteten Abwässern ... 5

Tab. 2.2: Zusammensetzung des Kehrgutes 1999 (s. Dok2000) ... 7

Tab. 2.3: Ergebnisse der CNS-Analytik (s.Dok2000) ... 7

Tab. 2.4: Für die Versickerung relevante organische Stoffgruppen ... 8

Tab. 2.5: Daten zur Beschaffenheit von Straßenoberflächenwässern ... 8

Tab. 2.6: Prozentuale Verteilung von partikulär gebundenen Schwermetallfrachten auf drei Korngrößenfraktionen im Straßen-Niederschlagswasser (GROTEHUSMANN 1995) ... 9

Tab. 2.7: Auswahl von Wasserwerksrelevanten Stoffen (WWR) und Trinkwasserrelevanten Stoffen (TWR20 für 20 mg/L, TWR500 für 500 mg/L Aktivkohledosis) verschiedener untersuchter Wässer (RW) ... 21

Tab. 2.8: Bereiche von Effekten, die auf die Versickerungsgeschwindigkeit wirken und Filtergeschwindigkeiten verschiedener Versickerungsverfahren ... 23

Tab. 2.9: Dominierende Einflüsse auf die Infiltrationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Verfahren ... 25

Tab. 2.10: Symbole für hydraulische Berechnungen ... 26

Tab. 3.1: Auflistung relevanter Parameter für Wasser- und Feststoffuntersuchungen mit Grenzwerten der Trinkwasserverordnung (TVO) ... 30

Tab. 3.2: Teil des Datenblattes A zur Auswertung (UVIS00.wk3 und UVIS00.xls) ... 37

Tab. 3.3: Arbeitsblatt Lotus 1-2-3 (Ausschnitt) ... 38

Tab. 3.4: Ergebnistabelle ... 39

Tab. 3.5: Lösungsmittelgemische zur schrittweisen Elution von an unpolaren Oberflächen angereicherten organischen Stoffen und Fraktionen der Elution. ... 41

Tab. 3.6: Zusammenstellung von Adstests mit Testsubstanzen (Ph=Pheny,-l, OD=Octadecyl-Säule) ... 43

Tab. 3.7: Auswahl der Testsubstanzen nach ihren Eigenschaften an C-18-Säulen ... 45

Tab. 3.8: Ergebnisse der Farbstoffberechnungen mit Standardabweichung [mmol/L], Konst und Hintergrund [m^{-1}] (Beispiel s. Arbeitsbericht) ... 48

Tab. 3.9: Versuchsprogramm für die Batch-Ansätze ... 50

Tab. 3.10: Aus den Freundlich-Isothermenparametern übertragene Langmuirdaten ... 56

Tab. 3.11: Ergebnisse der Übertragung von Literaturdaten auf Gleichgewichtsmodelle ... 58

Tab. 3.12: Zusammenfassung der Anpassungsergebnisse von Versuchsdaten ... 58

Tab. 3.13: Elutionseigenschaften der an verschiedenen Materialien adsorbierten Testsubstanzen ... 59

Tab. 3.14: Zusammenfassung der Elutionsversuche (Adstests) von Kehrgut mit deren Beladungen [in m^2/kg] ... 62

Tab. 3.15: Zusammenfassung einzelner kumulierter Extinktionswerte ... 65

Tab. 3.16: Aus den Summenkurven entwickelte Pseudokomponenten [m^{-1}] ... 65

Tab. 3.17: Orientierungskonzentrationen für Pseudokomponenten in den Kehrgutsuspensionen ... 66

Tab. 3.18: Ergebnisse der Batchversuche: Langmuirkonstanten für Kehrgut und Testsand ... 67

Tab. 3.19: Gleichgewichtskonstanten aus HUBER et al. (1994) übertragen ... 69

Tab. 3.20: Binäre Gleichgewichtskonstanten für den Ionenaustausch von Schwermetallen gegen Eisen(II) an Sargassum-Biomasse nach KRATOCHVIL & VOLESKY(2000) ... 70

Tab. 3.21: 3.3-13 Vergleich der binären Gleichgewichtskonstanten von KRATOCHVIL und VOLESKY(2000) mit dem Basisdatensatz von Phreeqc ... 70

Tab. 3.22: Kehrgutsuspensionsproben und Wasserwerksrelevante Stoffe ... 79

Tab. 3.23: Farbstoffbilanzen der Versuche ... 90

Tab. 4.1: Bildungsgleichgewichte für die Oberflächenreaktionen ... 92

Tab. 4.2: Parameterschätzung ... 101